

# LES APPLICATIONS

DE

# L'ÉLECTROLYSE

# A LA MÉTALLURGIE.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
55, quai des Grands-Augustins.

# LES APPLICATIONS

DE

# L'ÉLECTROLYSE

# A LA MÉTALLURGIE,

PAR

M. U. LE VERRIER,

INGÉNIEUR EN CHEF DES MINES.




PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

---

1896

# LES APPLICATIONS
DE
# L'ÉLECTROLYSE
# A LA MÉTALLURGIE.

---

## INTRODUCTION.

Les applications de l'électrolyse à la Métallurgie peuvent se rattacher à quatre types de procédés différents :

1° La fabrication des dépôts galvanoplastiques;
2° L'affinage des métaux;
3° Le traitement des minerais ou des produits intermédiaires, comme les mattes;
4° L'électrolyse par voie ignée, où l'on opère sur des sels fondus.

1. Les procédés galvanoplastiques sont caractérisés par ce fait que l'on prend comme matière première des métaux purs; le courant n'effectue que le transport du métal. Par exemple, s'il s'agit de cuivrer une pièce en fer, cette pièce reliée au pôle négatif formera cathode, une plaque de cuivre reliée au pôle positif sera l'anode; comme bain, on emploiera une dissolution de sulfate de cuivre. A mesure que cette dissolution se dissocie par le courant et dépose du cuivre à la cathode, elle en reprend à l'anode où l'acide mis en liberté attaque le métal. Le liquide, ou électrolyte, ne sert que de

véhicule; il ne s'altère pas et l'opération peut se continuer toujours dans les mêmes conditions.

Ces procédés sont entrés depuis longtemps dans la pratique courante de l'industrie; ils peuvent s'appliquer à tous les métaux. On les emploie surtout pour le nickelage, l'argenture, le cuivrage et la dorure; depuis peu on commence à les employer pour la galvanisation du fer, par dépôt de zinc.

2. Les procédés d'affinage diffèrent des précédents par l'emploi, comme anodes, de métaux bruts plus ou moins impurs. Si l'électrolyte est de composition convenable et la densité du courant bien graduée, le métal qui se dépose à la cathode peut rester très pur. En effet, les corps étrangers qui s'y trouvent associés peuvent se diviser en deux catégories; les uns sont moins solubles dans le liquide employé que ne l'est le métal principal; ils pourront rester à l'anode sous forme de boues. Les autres sont plus faciles à dissoudre, mais aussi plus difficiles à précipiter; ceux-là passeront dans la liqueur et pourront y rester sous forme de sels, non décomposés par le courant.

Toutefois les conditions de marche ne resteront plus constantes comme dans la galvanoplastie. La composition de l'anode et de la liqueur se modifie progressivement : il se développe des réactions accessoires qui augmentent la force électromotrice nécessaire. A mesure que l'électrolyte se charge de corps étrangers, ils ont plus de tendance à se déposer sur la cathode, et il devient plus difficile d'obtenir un produit pur. Ces difficultés augmentent avec l'impureté de la matière première. L'opération est du reste très lente, inconvénient grave pour la grande industrie.

L'affinage électrolytique du cuivre s'emploie depuis une quinzaine d'années environ, et a pris une grande importance; il offre l'avantage de donner un cuivre exceptionnellement pur, recherché pour les applications électriques et pour certaines fabrications spéciales; d'ailleurs, les dépenses sont en partie couvertes par la récupération de l'or et de l'argent qui se trouvent dans certains cuivres et qu'on ne pouvait en extraire par les autres procédés.

Les nombreux essais tentés sur d'autres métaux n'ont pas eu, en général, de suites industrielles. Cependant on emploie quelquefois l'électrolyse pour affiner le nickel, pour séparer ce métal du cuivre dans les produits extraits des minerais complexes, comme ceux du Canada, et aussi pour traiter certains alliages des métaux précieux.

3. Quand il s'agit d'extraire les métaux de leurs minerais ou de produits intermédiaires plus ou moins riches, on a à faire à des matières premières bien plus complexes, et les difficultés que nous venons de signaler se présentent d'une manière bien plus grave. En outre, on est amené, le plus souvent, à employer des anodes insolubles, qui ne servent qu'à transmettre le courant sans être attaqués par l'électrolyte. La force nécessaire devient alors plus grande, car l'énergie absorbée pour la décomposition des sels n'est plus compensée par celle que produisait la dissolution de l'anode.

Malgré les nombreuses tentatives faites dans cette voie, le traitement des minerais par l'électrolyse n'a encore reçu aucune application industrielle définitive, sauf peut-être pour les minerais d'or, où il s'agit du métal le plus facile à précipiter électriquement. Néanmoins la question est toujours à l'étude, par suite de l'intérêt qu'elle présenterait pour un grand nombre de mines situées dans des régions dépourvues de combustibles ou possédant des minerais difficiles à traiter par les procédés ordinaires.

4. L'électrolyse des sels fondus, surtout des fluorures ou des chlorures, est employée pour la fabrication de l'aluminium, du magnésium et des métaux alcalins. Son usage est justifié ici parce qu'il n'existe pas d'autre moyen pratique d'extraire ces métaux, dont les combinaisons chimiques sont très stables et dont les oxydes ne se réduisent pas par le charbon.

Nous laisserons de côté ces derniers procédés et nous nous bornerons à étudier ceux dans lesquels on électrolyse des dissolutions aqueuses. Nous ne parlerons pas non plus des procédés galvanoplastiques connus depuis longtemps, et nous n'examinerons que les essais relativement nouveaux. Je com-

mencerai par décrire avec quelques détails l'affinage du cuivre, qui est l'application industrielle la plus importante, la mieux connue, et dont l'étude aide à bien comprendre les difficultés que l'on rencontre dans toutes les opérations électrolytiques. Je mentionnerai plus sommairement les autres procédés d'affinage ou d'extraction qui sont, à ma connaissance, pratiqués aujourd'hui, et ceux qui ont fait l'objet d'essais industriels plus ou moins heureux. Enfin, parmi les innombrables procédés qui ont été proposés sans avoir donné lieu à des essais en grand, je signalerai surtout les plus récents, ceux qui se rapportent à des questions d'un intérêt actuel, comme les essais de dépôt ou d'extraction du zinc.

---

## AFFINAGE DU CUIVRE.

L'affinage électrolytique du cuivre a pris une grande importance industrielle. Il permet d'obtenir un métal très pur, recherché pour sa conductibilité électrique; il est, en outre, le moyen le plus pratique de séparer les petites quantités d'argent et d'or alliées souvent au cuivre.

### DESCRIPTION DU PROCÉDÉ.

Si l'on fait passer le courant électrique dans une dissolution de sulfate de cuivre, en prenant comme anode une plaque de cuivre brut, comme cathode une feuille de cuivre pur, le sel commence à se décomposer, mais l'anode s'attaque peu à peu par l'acide mis en liberté, de manière à maintenir toujours le sulfate saturé. Ce liquide ne sert donc que de véhicule, le cuivre se transporte à la cathode et s'y dépose à l'état de pureté presque parfaite.

Parmi les corps étrangers que peuvent contenir les anodes, les uns sont insolubles dans l'acide sulfurique et tombent en boues au fond du bain, les autres sont solubles et passent dans les liquides; mais ils forment des sulfates plus stables

que le cuivre et se déposent moins facilement sous l'influence d'un courant modéré. Pour les premiers, la séparation est rigoureuse; pour les seconds, elle n'est satisfaisante que si ces corps étrangers sont en quantité relativement faible. L'ordre de précipitation dans un liquide complexe n'est pas absolu, et l'abondance relative des éléments peut l'influencer : le cuivre précipité n'est tout à fait pur que si le bain est beaucoup plus riche en cuivre qu'en autres métaux. Il n'est donc possible d'affiner avec un succès complet que des cuivres déjà relati vement purs.

*Rôle des corps étrangers.* — Les métaux insolubles sont l'argent, le platine et l'or, qui se retrouvent à l'état libre dans les boues. Le bismuth et le plomb s'attaquent, mais se précipitent à l'état de sulfates basiques; ils offrent donc l'inconvénient d'absorber de l'acide sulfurique, de neutraliser la liqueur et de ralentir la dissolution du cuivre. L'étain se comporte de la même manière; mais, d'après Kiliani, sa présence exercerait une influence heureuse sur la qualité du cuivre déposé.

Les corps solubles sont le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, l'arsenic. Ils passent entièrement dans le bain dont la composition s'altère peu à peu, et ils ralentissent l'attaque du cuivre; mais ils ne se déposent pas à la cathode tant qu'ils sont en quantité limitée et que la liqueur reste acide.

L'antimoïne est en partie soluble et en partie insoluble sous forme de sulfate basique. Ce corps est, avec l'arsenic et l'étain, un des premiers qui se précipitent en partie à la cathode et nuisent à la qualité du cuivre, lorsque la liqueur devient neutre. Toutefois l'étain provoquerait la précipitation de l'arsenic sous forme de sels complexes, et l'on a proposé d'en ajouter aux anodes pour traiter des cuivres arsenicaux.

*Force nécessaire.* — La présence des diverses impuretés augmente le potentiel nécessaire : la tension entre les deux électrodes, qui reste inférieure à $\frac{1}{10}$ de volt quand on traite du cuivre pur, monte à $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ quand on traite du cuivre brut, à $\frac{4}{10}$ ou $\frac{5}{10}$ avec des mattes. Elle peut atteindre des valeurs doubles quand la solution devient neutre et, par suite, moins

conductrice, surtout si cette solution reste immobile : dans ce cas, la tension peut dépasser $1^{volt},5$.

Le poids du métal précipité est de $1^{gr},18$ par ampère et par heure, ce qui donne une couche de $\frac{12}{10000}$ de millimètre par ampère-heure passant à travers chaque mètre carré de surface d'anode. On pourrait calculer l'énergie électrique nécessaire pour déposer un poids donné. Elle est exprimée par le produit du nombre de volts par le nombre d'ampères. Le travail moteur réel dépend essentiellement du régime électrique et du rendement.

D'après le D[r] Elbs, s'il faut 13 chevaux pour déposer une tonne par jour en partant d'un cuivre presque pur à 99,6 pour 100, il en faut 22 avec un métal à 98, 40 avec un cuivre brut à 95, et 66 avec un cuivre impur à 90. Ces chiffres ont été observés avec un courant de 20 ampères par mètre carré de surface d'anodes, lequel met cinq mois à former un dépôt de $10^{mm}$ d'épaisseur. Ils correspondent à peu près au minimum de travail moteur qu'on peut dépenser pratiquement. Si l'on emploie des courants plus intenses, la rapidité du dépôt croît proportionnellement au nombre d'ampères, mais la force nécessaire croît aussi, et en général dans des proportions plus grandes.

*Difficulté de traiter des cuivres impurs.* — D'après ce que nous venons de dire, le traitement des cuivres impurs exige plus de force, les liqueurs s'altèrent rapidement et doivent être souvent remplacées; il est, en outre, difficile d'obtenir à la cathode du cuivre tout à fait pur.

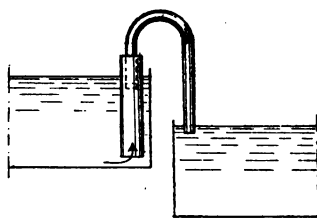
Pour combattre ces inconvénients, il faut maintenir la liqueur bien acide, la faire circuler vivement et l'aérer.

*Composition de l'électrolyte.* — Les dissolutions généralement employées contiennent 15 à 20 pour 100 de sulfate, et 5 à 6 pour 100 d'acide libre. Elles marquent de 16 à 18° Baumé; la densité est de 1,12 à 1,15. Plus elles sont chargées, plus elles ont de conductibilité; cependant il faut éviter qu'elles ne cristallisent. La présence de l'acide sulfurique favorise la pureté du dépôt, mais, en trop grand excès, il retarderait la précipitation du cuivre et augmenterait l'énergie nécessaire.

La liqueur doit rester homogène, de composition constante et uniforme; d'où la nécessité de la maintenir en mouvement.

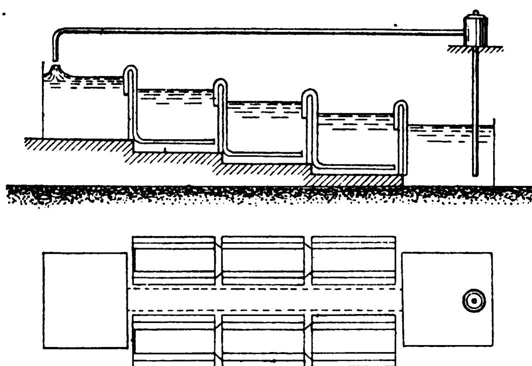
*Circulation du liquide.* — Pour assurer la circulation, les bains sont disposés en étages, et des siphons transvasent d'une manière continue le liquide de l'un dans l'autre; il est repris en bas par des pompes qui le reversent à l'étage supérieur.

Fig. 1.



Les siphons peuvent puiser le liquide au bas des cuves, si l'on entoure leur orifice d'un cylindre plongeant (*fig.* 1), et le distribuer en haut de la cuve suivante. Il vaut peut-être mieux distribuer le liquide sous toutes les cellules par un tuyau perforé parcourant toute la longueur du bain (*fig.* 2). Il faut faire passer dans les bacs une vingtaine de litres par minute.

Fig. 2.



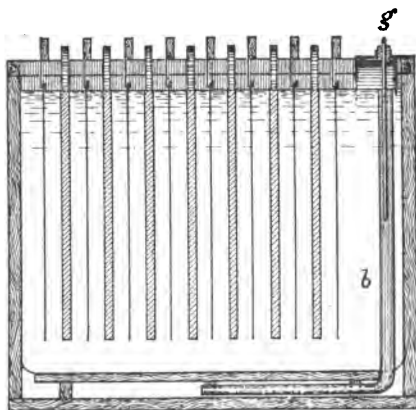
Les monte-jus fonctionnant par l'air comprimé ou par le

vide sont peut-être le meilleur système; les pompes en plomb demandent de fréquentes réparations, les injecteurs introduisent trop d'eau dans la solution.

*Ventilation.* — L'aération facilite l'attaque du cuivre; elle provoque aussi la précipitation des sulfates basiques et même d'une partie du fer qui se peroxyde. Dans les installations du système Thofern, la liqueur, avant d'être reversée dans les bains, passe en nappe mince devant un jet d'air puissant. De plus, on oxyde les anodes. Le cuivre est moulé en plaques après avoir été fondu dans un réverbère muni d'un appel d'air près de l'autel.

L'injection de l'air dans les bacs est peut-être le meilleur moyen de conserver la liqueur en bon état. Mais elle détermine une agitation trop forte et maintient les précipités en suspension. Borchers indique un appareil propre à éviter cet inconvénient (*fig.* 3). L'air n'est pas envoyé directement

Fig. 3.




dans le bain, mais dans un tuyau recourbé, ouvert aux deux bouts, s'élevant du fond jusqu'à la surface. Dans ce tuyau (*b*) pénètre un tube en verre (*g*), terminé en pointe, par où se fait l'insufflation. Les bulles d'air se mélangent au liquide, et il en résulte une sorte d'émulsion, qui remplit le tuyau. Cette co-

lonne de mousse légère tend à remonter et va se répandre à la surface tandis qu'elle est remplacée à la base par de la solution non aérée. On arrive donc à ventiler le bain sans l'agiter, en même temps qu'on y provoque une circulation continue.

*Densité du courant.* — La densité du courant, c'est-à-dire le nombre d'ampères qu'on peut faire passer par unité de surface des anodes, est limitée par plusieurs considérations. Elle dépend d'abord de la facilité d'attaque des anodes, car la dissolution doit marcher aussi vite que la précipitation, sans quoi la liqueur s'appauvrirait. Les anodes s'attaquent plus facilement quand elles ne sont pas trop compactes. Il vaut mieux employer des plaques coulées en coquille et rapidement refroidies que des plaques laminées. Le cuivre un peu oxydé s'attaque aussi plus vite.

La densité du courant a une influence notable sur la pureté du dépôt. Un courant trop fort dépose trop facilement les métaux étrangers; un courant trop faible donne à la cathode du cuivre oxydé. La densité pourra être d'autant plus forte que la matière première sera moins impure.

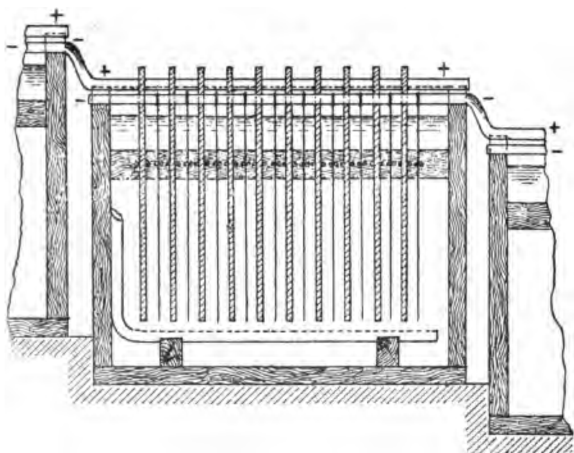
Il ne faut pas dépasser une certaine densité pour avoir des dépôts tenaces et cohérents. D'après M. Sprague, on obtiendrait encore de bons dépôts avec 300 ampères par mètre carré, ce qui correspond à un accroissement d'épaisseur de $\frac{36}{1000}$ de millimètre par heure. Mais ces expériences étaient faites avec du cuivre pur. Dans la pratique, on emploie des courants moins intenses. Dans la plupart des affineries montées au début en Europe, le régime variait entre 20 et 40 ampères par mètre carré. On dépasse généralement ces chiffres dans les installations plus récentes. Aux États-Unis, on marche souvent à 80 ou 100 ampères par mètre carré.

Au point de vue économique, il y a en général avantage à augmenter la densité du courant, bien qu'on accroisse ainsi la dépense de force motrice.

*Disposition des électrodes.* — Dans la disposition la plus usuelle, les anodes et les cathodes sont réunies en quantités; on les suspend à deux conducteurs qui longent la cuve d'un

bout à l'autre. Le courant est amené par l'un de ces conducteurs à toutes les anodes à la fois, traverse le bain pour gagner les cathodes correspondantes et sortir par l'autre conducteur. Chaque anode est placée entre deux cathodes et réciproquement. Les différentes cellules forment donc comme un seul couple où la surface des électrodes serait égale à la surface totale des plaques associées, en comptant les deux faces qui travaillent également. Plusieurs bains analogues sont pla-

Fig. 4.



cés à la suite les uns des autres en tension, et le conducteur négatif d'un bain devient positif pour la cuve suivante (*fig.* 4).

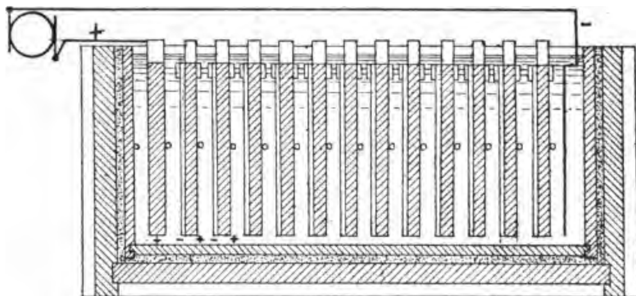
C'est ce qu'on appelle en Amérique le *multiple process.*

Dans d'autres installations, dont le premier type a été le procédé Hayden, et qu'on désigne en Amérique sous le nom de *series-system,* les plaques sont toutes isolées, sauf celles des deux extrémités : le courant entrant par un bout de la cuve, sort de l'autre côté après avoir traversé normalement toutes les plaques sur son passage (*fig.* 5). Chaque plaque joue donc le rôle de cathode par une face et d'anode par l'autre; elle se ronge du côté où sort le courant et se nourrit du côté opposé par le dépôt du cuivre pur.

On admettait que le système diminuerait la quantité de

cuivre immobilisée pour les plaques et les conducteurs; on en économiserait environ le tiers. Mais cette économie est illusoire; en effet, les plaques n'agissent plus que par une face; pour conserver la même surface active, il en faut deux fois plus. On les fait plus minces et on les rapproche davantage, mais on est obligé alors d'employer des plaques laminées et du cuivre plus pur. Ce système présenterait d'autres avantages théoriques : on est sûr que l'intensité du courant sera la même dans toutes les cellules, et qu'il sera uniformément

Fig. 5.



réparti sur la section des plaques; un court circuit local n'intéresse qu'une cellule, au lieu de troubler la marche de toute une cuve; les anodes, soutenues par la cathode qui y adhère, peuvent tenir plus longtemps malgré leur désagrégation.

En revanche, le courant a peut-être plus de tendance à se dériver par les parois des cuves; une partie de l'électricité est perdue, traversant la colonne liquide sur le pourtour sans rencontrer les plaques; pour en diminuer la proportion, il faudrait rétrécir l'espace libre autour des électrodes, et, dans ce cas, la circulation du liquide est entravée, les dérivations, les courts circuits par le contact des schlamms ont plus de chances de se produire. On supprime les garnitures en plomb pour éviter les dérivations; mais le bois, pénétré par le liquide, devient conducteur, et, en somme, au bout d'un certain temps, l'utilisation du courant dans les bacs dépasse rarement 85 pour 100, alors qu'elle atteint 95 pour 100 dans les raffineries bien conduites du multiple système.

Les bois influencés par les courants s'usent vite; ils ne durent pas plus de quatre ans. Le travail pour séparer le dépôt cuivreux des résidus d'anodes est difficile, et la séparation n'est pas toujours complète.

On a employé tantôt des plaques uniques, garnies à la face antérieure de paraffine, pour éviter l'adhérence, tantôt des plaques doubles comprenant une cathode et une anode réunies par des boulons de cuivre et comprenant entre elles une plaque isolante (amiante ou verre). Cette disposition, due à Stædmann, a été abandonnée.

En définitive, le series-system, tout en procurant une économie sur les frais de première installation, est plus coûteux comme prix de revient, et semble perdre du terrain en Amérique où plusieurs usines l'avaient adopté. Il a été abandonné aux usines d'Anaconda, après des essais prolongés.

Je rappellerai pour mémoire qu'on avait proposé de monter les électrodes en piles verticales de plaques couchées et superposées, séparées par des tasseaux. Cette disposition provoque les courts circuits par l'accumulation des boues dans les cellules; on ne peut du reste remédier au mal, ni observer l'état de l'appareil sans tout démonter. Les dispositifs de ce genre sont donc absolument à rejeter.

*Distance des électrodes.* — Il y a intérêt à rapprocher le plus possible les électrodes pour diminuer la résistance électrique et par suite le travail perdu. Mais on ne peut dépasser une certaine limite, sans quoi les boues qui se détachent de l'anode pourraient, dans leur chute, s'accrocher aux cathodes et se mélanger au dépôt de cuivre. Avec des anodes en cuivre presque pur, on peut réduire la distance à $3^{cm}$; quand on traite des cuivres bruts de mauvaise qualité, il faut la porter à $7^{cm}$; le plus souvent elle est de $4^{cm}$ à $5^{cm}$.

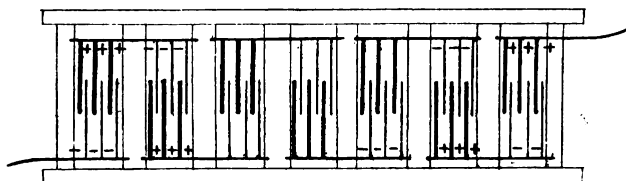
La distance doit être maintenue par de petits tasseaux en bois, fixés à des longrines, et faisant saillie entre deux plaques contiguës.

*Construction des bacs.* — Les bacs sont en bois, doublé d'une feuille de plomb. Parfois on emploie une double paroi

en bois, avec couche d'asphalte ou d'autres matières étanches entre les deux épaisseurs. Les électrodes reposent, en général, sur deux paires de tiges en cuivre, placées le long du bain, à des niveaux différents (*fig.* 4).

Les *fig.* 6, 7 et 8 représentent, d'après Borchers, l'installa-

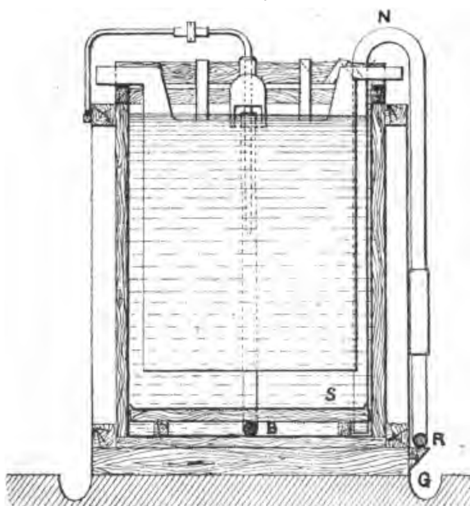
Fig. 6.



tion des bains à l'affinerie de Goslar, qui paraît simple et rationnelle.

Les conducteurs sont des barres plates, reposant sur les

Fig. 7.

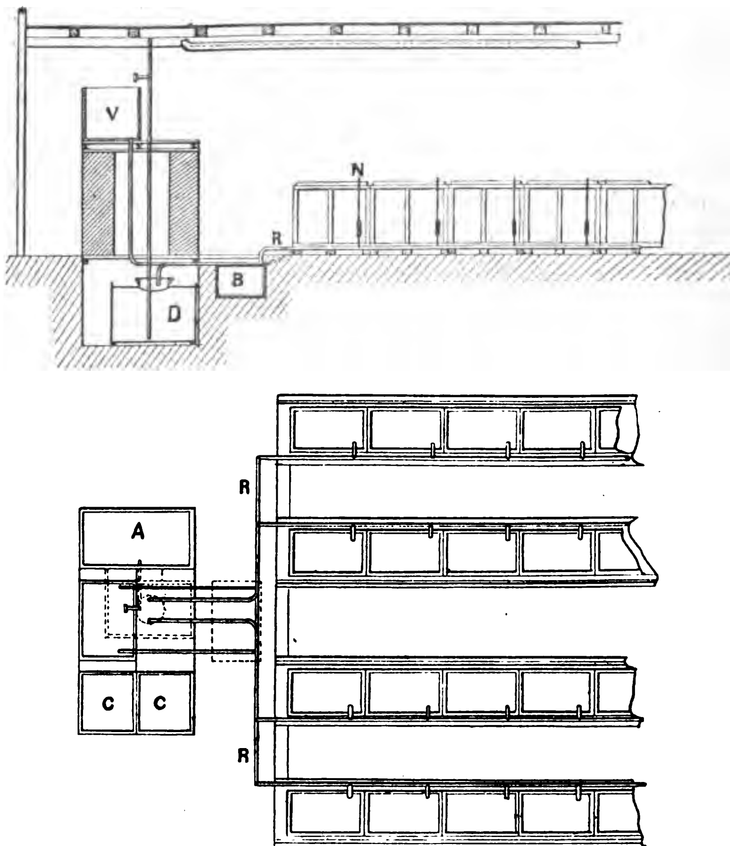



bords du bac et isolées par des supports en bois goudronnés. Les électrodes reposent dessus au moyen de pattes. Pour les isoler d'un des conducteurs, on place entre deux une plaque

d'ébonite. Le même conducteur communique avec les cathodes d'un bain et les anodes du suivant, de manière que le courant chimique se fait en zigzag à travers la série des bains comme l'indique la *fig*. 6.

Au fond des bacs se trouve une feuille de plomb recourbée S, formant cuvette pour recueillir les boues. Sous cette cuvette

Fig. 8.




passe le tube ventilateur B, déjà décrit (*fig*. 7). La circulation qu'il provoque suffit pour brasser la liqueur, et on ne la fait pas passer d'un bain à l'autre. Chaque bac peut être rempli ou

vidé par un siphon N communiquant avec une conduite générale R. Il suffit pour cela de mettre cette conduite en relation par des robinets, soit avec le réservoir supérieur V qui distribue la solution, soit avec la caisse inférieure A, qui l'emmagasine. De A la liqueur tombe en D, dans un réservoir souterrain d'où l'air comprimé la remonte en V. Les rigoles G recueillent les infiltrations et les pertes, et conduisent le liquide dans le réservoir B. Les caisses C sont destinées au lavage des boues (*fig.* 8).

*Chauffage des bains.* — On maintient, en général, dans les affineries la température de l'atelier entre 16° et 20°. Siemens et Halske conseillent de chauffer les liqueurs, ce qui active la précipitation des combinaisons d'antimoine et de bismuth, et permet de marcher plus vite sans avoir à régénérer si souvent la liqueur. D'ailleurs, l'élévation de température réduit la résistance. D'après Kohlrausch, la diminution de résistance pour les dissolutions de sulfate de cuivre est d'environ 2 pour 100 par degré. On diminue aussi la résistance en augmentant la concentration des liqueurs et leur acidité; les bains ordinaires contiennent de 15 à 20 pour 100 de sulfate, et 5 à 6 pour 100 d'acide sulfurique.

*Travail courant.* — Deux hommes peuvent changer par jour une vingtaine d'anodes et autant de cathodes. Deux équipes semblables peuvent faire le travail dans une usine produisant trois tonnes par jour. Les électrodes sont renouvelées à des intervalles qui peuvent varier de un mois à trois mois, suivant l'intensité du régime. Un courant de 80 ampères par mètre carré donne un dépôt de $\frac{1}{4}$ de millimètre par jour : il faudra donc quarante jours pour déposer $10^{mm}$, soit la quantité de cuivre contenue dans une anode, qui se ronge des deux côtés à la fois; on est, du reste, obligé d'arrêter avant la dissolution complète, parce que l'anode se désagrège. Il est bon de changer les cathodes plus souvent que les anodes, afin de diminuer les conséquences d'une répartition irrégulière du courant et les chances de courts circuits. En effet, les inégalités du dépôt tendent à s'accentuer rapidement sur une

même cathode, car la plus légère saillie amène une diminution locale de la résistance et une croissance plus rapide de la couche; au bout de peu de temps, il se développe des espèces de champignons qui rejoignent les deux plaques.

*Fabrication des électrodes.* — Les anodes ont 15$^{mm}$ à 20$^{mm}$ d'épaisseur; on les fait le plus souvent avec du cuivre fondu au réverbère et coulé dans des moules. En Amérique, certaines usines emploient le cuivre brut (à 98 pour 100) coulé directement du convertisseur où l'on traite les mattes. Des pattes venues de fonte aux deux angles supérieurs permettent de les appuyer sur les conducteurs. Les cathodes ont au plus 1$^{mm}$ d'épaisseur, et parfois seulement $\frac{2}{10}$. Elles sont faites en cuivre pur laminé, ou en cuivre électrolytique; on les fabrique alors dans des bacs spéciaux un peu plus élevés que les autres. Le mode d'attache le plus simple est, en effet, de donner à la feuille un excès de longueur, et de replier le bord supérieur pour le poser sur une tige de cuivre transversale. La fabrication des anodes peut représenter une dépense de 10$^{fr}$ à 15$^{fr}$ par tonne de cuivre déposé; celle des cathodes, 5$^{fr}$ à 7$^{fr}$. On compose parfois l'anode de deux ou plusieurs plaques pour la rendre plus maniable; il vaut mieux employer des plaques uniques et faciliter les manœuvres en établissant sur la ligne des bacs un rail aérien où circulent des palans (*fig.* 8).

Les cathodes peuvent être enduites de graphite ou de paraffine pour empêcher l'adhérence et permettre de détacher les plaques déposées.

*Surveillance.* — Une condition essentielle de succès, comme dans toutes les opérations d'électrolyse, est d'exercer une surveillance constante et d'entretenir toutes les parties de l'installation électrique dans un état de propreté parfait. Le courant est contrôlé d'une manière continue par un ampèremètre et un voltmètre; d'autres voltmètres sont disposés en dérivation sur chaque bac; on peut aussi y monter des lampes dont l'éclat fera juger des variations de potentiel. Lorsque la différence de potentiel diminue dans un bac, c'est qu'il y a un

court circuit; un voltmètre portatif, placé successivement sur chaque couple d'électrodes, permettra de le localiser. Si la tension augmente, c'est qu'il y a une résistance anormale : elle peut provenir de mauvais contacts ou de dépôts non conducteurs sur les anodes, il faut alors les retirer et les nettoyer. Quand la surveillance est insuffisante, ces résistances peuvent se manifester par un échauffement du bain qui va parfois jusqu'à faire fondre la paraffine.

*Régénération de la liqueur.* — Lorsque le liquide s'est chargé d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, on peut le purifier en le filtrant à travers une couche d'oxyde de cuivre, ou de cuivre grillé granulé. La solution se neutralise, et l'on peut achever la purification en la faisant passer sur de l'oxyde de fer fraîchement précipité. On la débarrassera en partie du fer en l'abandonnant longtemps à l'air ou en y insufflant de l'air comprimé, qui précipitera du sulfate basique de sesquioxyde. Quand elle est trop altérée, on doit la remplacer; on peut en extraire du cuivre impur en employant des anodes insolubles (en plomb ou en carbone); on peut aussi la concentrer et faire cristalliser le sulfate de cuivre, qu'on redissout avec un peu d'eau froide pour le séparer de l'acide arsénieux déposé en même temps.

*Traitement des boues.* — Les boues, de composition très variable, contiennent de 5 à 45 pour 100 d'argent, 80 à 95 pour 100 de cuivre. On peut les passer à la coupellation; parfois, on les ajoute directement au plomb d'œuvre; le plus souvent, on préfère les refondre d'abord au four à cuve avec des produits plombeux, pour concentrer les métaux précieux dans le plomb obtenu et faire passer les autres éléments dans des mattes. Ce système s'emploie naturellement là où le raffinage du cuivre se trouve annexé à des usines à plomb, comme au Hartz, mais les établissements consacrés spécialement à la production du cuivre ont intérêt à traiter eux-mêmes leurs boues, sans recourir à la coupellation.

Le procédé le plus simple consiste à dissoudre le cuivre dans un bain d'acide sulfurique étendu où l'on fait arriver des

jets de vapeur et d'air, par des tuyaux en plomb perforés communiquant avec des injecteurs Körting. On obtient du sulfate de cuivre qui sert comme électrolyte, et le résidu insoluble, composé presque exclusivement de métaux précieux, est refondu.

Quand les boues sont de composition complexe, on les fond et on les coule en plaques, pour les soumettre à une nouvelle électrolyse dans une cuve séparée; ce traitement enlève la majeure partie du cuivre. Ce métal se dépose alors moins pur que dans les autres cuves. M. Thofern a indiqué un moyen de purifier les boues en dissolvant l'antimoine, le plomb, l'étain : il les suspend, dans un panier, au milieu d'un bain de chlorure de fer et les soumet à l'action d'un courant très faible.

Les résidus de cette seconde électrolyse, très riches en métaux précieux, peuvent être affinés par l'acide sulfurique concentré, pour séparer l'or. Dans quelques usines on les traite par le procédé Mœbius dont il sera question plus loin.

## ÉTUDE DU RÉGIME A ADOPTER.

Deux questions principales sont à considérer dans une affinerie : 1° la qualité des produits; 2° le prix de revient.

*Qualité du dépôt.* — D'après ce qui a été dit déjà, il faut, pour obtenir un bon dépôt :

1° Marcher avec une intensité modérée;

2° Ne pas trop rapprocher les électrodes;

3° Éviter l'enrichissement de la liqueur en éléments étrangers.

Toutes ces précautions doivent être poussées d'autant plus loin que le cuivre brut traité est moins pur. Elles imposent certaines limites entre lesquelles on pourra faire varier le régime électrique. Nous allons maintenant discuter ce régime au point de vue économique.

*Recherche du régime économique.* — Pour réduire le prix de revient, il faudrait augmenter la production et diminuer la dépense de force. Mais ces deux quantités, qui dépendent es-

sentiellement du régime électrique, varient dans le même sens.

La marche avec une grande densité de courant permet de produire plus de cuivre dans un même bain, mais elle augmente la dépense de force. En effet, le cuivre précipité dans chaque bain est proportionnel à l'intensité I, le travail varie comme le produit $RI^2$. Pour économiser la force, il faut diminuer R. On ne peut rapprocher les électrodes au delà d'une certaine distance, variable de $3^{cm}$ à $5^{cm}$, d'autant plus grande que le cuivre est moins pur. Ainsi, la résistance par unité de surface $Rs$ a un minimum constant, ou $R = \frac{r}{s}$. Le travail nécessaire pour déposer un poids donné dans un bain est donc proportionnel à la quantité $\frac{rI}{s}$.

On peut diminuer le travail en augmentant la surface d'électrodes du bain. On diminuera ainsi la résistance et l'on pourra mettre plus de bains en tension sur la même machine. Si la machine est faite pour donner, dans les meilleures conditions de marche, une intensité I avec un potentiel E, $n$ étant le nombre des bains, la relation entre $n$ et $s$ sera déterminée par l'équation

$$\text{(I)} \qquad \frac{nr}{s} \times I = E.$$

Le poids de cuivre déposé est représenté par $cnI$, $c$ étant la quantité déposée par heure et par ampère $= 1^{gr},18$.

Le travail électrique en chevaux-heures est $\frac{EI}{745}$; il coûtera $pEI$ si $p$ est le prix du cheval-heure divisé par 745, ou $p\frac{nr}{s}I^2$.

La dépense d'installation est de la forme $A + Bs$, CA étant le prix de la machine.

Si l'on amortit à 10 pour 100, c'est le rapport

$$\frac{\frac{1}{10}(A + Bs) + pEI}{cnI}$$

qui représentera le prix de revient. Il faudrait y ajouter une

constante F, pour les frais généraux, et une quantité proportionnelle au poids du cuivre $fcn$I, pour la main-d'œuvre, la préparation des anodes et des cathodes. On arrive donc en tout à l'expression

$$\text{(II)} \qquad \frac{F + \frac{1}{10}(A + Bs)}{cnI} + f + \frac{PrI}{cs}.$$

Le premier terme représente la part des frais généraux et des dépenses d'installation; le second, les frais proportionnels; le troisième, le coût du travail.

On voit que, pour diminuer le dernier terme, il faut augmenter $s$; pour diminuer le premier, il faut au contraire réduire $s$ et augmenter $n$. Il y a toujours intérêt à diminuer la résistance spécifique $r$, mais l'augmentation de la surface $s$ ne sera avantageuse que dans de certaines limites.

Dans chaque cas particulier on pourra chercher la solution la plus favorable si l'on connaît les coefficients qui entrent dans cette formule; il faudra régler $n$ et $s$ de manière à rendre minimum le rapport (II) tout en satisfaisant à l'équation (I).

La question de la disposition des bains est donc facile à discuter si l'on se donne les conditions de marche de la machine, c'est-à-dire E et I. Elle devient beaucoup plus complexe si l'on cherche la meilleure machine à employer et la manière la plus favorable de l'utiliser; dans ce cas, les quantités E, I sont aussi variables, mais liées par certaines relations. En outre, le produit EI représente l'énergie électrique utilisée, de sorte que, pour avoir la dépense, il faut le multiplier par un coefficient variable dépendant du rendement du moteur.

Si l'on employait une pile, c'est-à-dire une source d'électricité donnant un potentiel constant, on démontrerait que le maximum de puissance utile correspond au cas où la résistance totale des bains est égale à la résistance intérieure de la pile, et que l'utilisation du travail est alors de 50 pour 100 [1]. Plusieurs auteurs ont généralisé ce principe, mais M. Fon-

[1] Ce raisonnement a été exposé dans notre Note sur la fabrication de l'aluminium.

taine a nettement démontré qu'il est loin de s'appliquer au régime des dynamos.

Une dynamo *marchant à une vitesse donnée* développe une force électromotrice E et une intensité I variables suivant la résistance sur laquelle on la ferme. L'expérience montre bien que la puissance effective, c'est-à-dire le produit EI, atteint son maximum quand la résistance extérieure R est égale à la résistance intérieure R'. Mais le travail moteur consommé n'est pas proportionnel à EI, de sorte que pour obtenir le maximum de rendement mécanique, il faut employer des résistances extérieures plus fortes. Le rapport $\frac{R}{R'}$, qui donne la meilleure utilisation du travail, a varié de 2 à 6 dans les expériences de M. Fontaine [1].

Si l'on augmente la vitesse, on obtient un voltage et une intensité plus élevés; mais il faut augmenter la résistance pour que la machine ne s'échauffe pas trop. Le travail est alors bien mieux utilisé : le maximum de rendement mécanique (qui ne correspond pas au maximum de puissance effective EI) s'est élevé à 0,79 dans les expériences de M. Fontaine, pour une vitesse de rotation de 1750 tours, alors qu'il était de 0,56 pour une vitesse de 550 tours.

La valeur absolue du produit EI augmente aussi beaucoup avec la vitesse : le maximum de puissance effective s'est trouvé de 65 wats pour la marche lente, de 520 wats pour la marche rapide; au moment où le rendement mécanique était le meilleur, ces chiffres étaient respectivement 36 et 232.

Ces expériences établissent nettement que, pour bien utiliser une machine donnée, il faut la faire marcher au maximum de vitesse dont elle est susceptible, en la fermant sur une résistance suffisante pour limiter l'échauffement. Cette résistance devra toujours être très supérieure à la résistance interne.

Le maximum de puissance effective correspondrait alors au minimum de résistance admissible; mais il ne coïncidera ni

---

[1] *Électrolyse*, par H. Fontaine; chez Baudry.

avec le maximum de rendement mécanique, ni avec le minimum du prix de revient. Pour évaluer ce dernier, il faudra tenir compte du travail moteur réel T, et non du travail théorique EI. Le coût de la force rapporté au poids déposé sera $\frac{pT}{cnI}$.

D'ailleurs, il y a entre T, E, I, une certaine relation qu'on peut déterminer par l'expérience, en mesurant ces quantités pour différentes allures de la machine, qu'on aura fait fonctionner à des vitesses et sur des résistances variables.

On peut donc écrire

$$T = \varphi\,(E, I)$$

$\varphi$ étant une certaine fonction empirique à déterminer pour chaque machine; ou encore, comme l'équation I doit toujours être satisfaite et que par suite E est fonction de l'intensité I et de la résistance $\frac{nr}{s}$,

$$T = \varphi\left(I, \frac{nr}{s}\right).$$

La quantité qu'il faut rendre minima est donc alors

$$\frac{F + \frac{1}{10}(A + BS)}{cnI} + f + \frac{p \times \varphi\left(I, \frac{nr}{s}\right)}{cnI}.$$

On pourra chercher la solution par tâtonnements, si l'on connaît bien la loi empirique des rendements de la machine, c'est-à-dire les fonctions $\varphi$ [1].

---

[1] Pour appliquer cette méthode de discussion, il faudrait dresser, comme nous l'avons dit, une Table empirique des valeurs correspondantes T, I, R pour différentes allures. On reconnaît qu'au voisinage du maximum, le rendement mécanique varie peu. On remplacera donc la fonction $\varphi$ par $\frac{knrI}{s}$, $k$ étant un coefficient moyen qui pourra s'appliquer entre certaines limites de R. On calculera ainsi le minimum, on en déduira la valeur à donner à R. On pourra avoir une seconde approximation en cherchant dans les Tables la valeur réelle du coefficient $k$ pour cette valeur de R, pour recommencer le calcul avec cette nouvelle donnée, et ainsi de suite.

Pour choisir entre plusieurs types de machines, il faudrait connaître la fonction caractéristique de chacune d'elles, et comparer les prix de revient minima ainsi établis.

En pratique, il paraît y avoir un avantage réel à augmenter la densité du courant au delà des limites primitivement adoptées dans la plupart des affineries d'Europe. M. Borchers donne, d'après M. Siemens, la comparaison suivante du prix de revient : 1° avec une densité faible; 2° avec une densité forte et des liqueurs chauffées.

| | 30 ampères par mètre carré. | 100 ampères Liqueurs chauffées. |
|---|---|---|
| Coût de la force motrice (à $0^{fr},06$ par cheval-heure) | $21^{fr}$ | $38^{fr}$ (1) |
| Main-d'œuvre | 38 | 19 |
| Intérêt du cuivre immobilisé | 20 | 6 |
| Amortissement des installations | 10 | 5 |
| Chauffage ($250^{kg}$ de charbon) | » | 6 |
| Régénération des liqueurs | 5 | » |
| | 94 | 74 |

La densité du courant est limitée par les considérations indiquées plus haut. Elle peut être d'autant plus forte que le cuivre est plus pur. D'ailleurs, la pureté du cuivre permet de rapprocher les électrodes et de diminuer les résistances, par suite, d'augmenter la densité sans augmenter le voltage. Le chauffage des liqueurs aura la même influence favorable en diminuant la résistance spécifique du bain.

La quantité $\frac{I}{s} = i$ étant fixée par ces considérations, la production que l'on veut obtenir permettra de calculer le produit *cnis*. Le coefficient *c*, en pratique, peut être pris égal à 1, le rendement électrique ne dépassant pas 90 pour 100; l'installation sera ainsi largement prévue : *nis* représente donc le nombre de grammes à produire par heure. Ce produit étant

(1) La dépense de force motrice devrait être relativement plus forte, mais ici, grâce au chauffage, l'augmentation de densité est obtenue surtout en diminuant la résistance, le voltage n'augmente pas proportionnellement.

déterminé, la formule (II) permettra de chercher le meilleur rapport à établir entre $n$ et $s$.

D'ailleurs, la surface $s$ est limitée par certaines considérations matérielles : on ne peut pas augmenter trop la largeur des bacs ni les dimensions des anodes sans rendre le travail difficile; on ne peut pas multiplier trop les plaques et allonger les bains sans s'exposer à voir le courant se répartir d'une manière inégale. Pour ce motif, les dimensions des bains se rapprocheront, en général, d'un type consacré par l'usage. Au moins pour les grandes affineries, il y aura intérêt à adopter les dimensions maxima acceptables ([1]); ainsi $s$ sera à peu près fixe et les relations précédentes permettront de calculer immédiatement le nombre des bains. Ce n'est que dans les petites affineries qu'on pourra diminuer la surface $s$ et les dimensions des bains, pour ne pas en employer un trop petit nombre en série.

### CALCUL D'UNE INSTALLATION.

Connaissant le nombre des bains, leur résistance et la surface d'électrodes, on pourra calculer le potentiel et la force motrice nécessaires pour une production donnée.

M. Fontaine donne, pour les solutions de sulfate de cuivre, la résistance spécifique suivante (par centimètre cube) :

| | |
|---|---|
| Solution à 10° Baumé, à la température de 25° C.. | 25 ohms. |
| Solution à 18° Baumé et à 20° C. | 20 » |
| Solution à 18° additionnée de 1 pour 100 d'acide et chauffée à 25°. | 15 » |

La distance des électrodes varie de $3^{cm}$ à $7^{cm}$. Il y a intérêt à la réduire, mais on ne descend guère au-dessous de $5^{cm}$, parce que les boues détachées des anodes pourraient venir tomber sur les cathodes. Si l'on adopte cette distance, pour avoir la résistance d'un bain, on multipliera la résistance spécifique par 5 et l'on divisera par le nombre de centimètres carrés de surface totale des anodes : ainsi, pour $1^{mq}$, on aurait

(1) *Voir* ci-dessous les dimensions usuelles.

$\frac{1}{100}$ d'ohm en moyenne. On multipliera par le nombre de bains en tension pour avoir la résistance totale.

Les dimensions des électrodes sont limitées de manière à les rendre suffisamment maniables. Dans les grandes affineries, on emploie des anodes de $60^{cm}$ de large sur $90^{cm}$ de hauteur, et de $15^{cm}$ à $20^{cm}$ d'épaisseur. Elles peuvent peser environ $100^{kg}$. La longueur des bacs varie de $1^{m}$ à $3^{m}$, ils contiennent 10 à 12 anodes et, par suite, la surface utile peut varier de $10^{mq}$ à $20^{mq}$.

Dans une affinerie américaine employant 300 bains en série, à $20^{mq}$ de surface d'électrodes chacun, la résistance du liquide est de $0^{ohm},12$. Il faut ajouter : la résistance des conducteurs, environ $0^{ohm},01$ ; la résistance intérieure de la machine, $0^{ohm},002$; des résistances accessoires aux contacts qui, dans une installation bien entretenue, sont à peu près négligeables.

La résistance étant connue permettra de calculer le voltage, d'après la production qu'on veut obtenir ou la densité de courant qu'on choisit. Dans l'exemple précédent, si l'on veut marcher à 20 ampères par mètre carré, le courant total devra être de 400 ampères et le voltage de $400 \times 0,13$ ou 52 volts. Le poids de cuivre déposé par ampère-heure est théoriquement de $1^{gr},18$, soit $30^{gr}$ par ampère et par jour. On obtiendrait donc $12^{kg}$ par bain ou $3600^{kg}$ dans la série de 300. Le rendement réel sera inférieur de 5 à 10 pour 100. Si l'on marche à 80 ampères par mètre carré, soit 1600 en tout, la production sera quatre fois plus forte, et le voltage total atteindra 208 volts. Le travail consommé, qui est mesuré par le produit des volts par les ampères, deviendra seize fois plus fort. Ainsi la dépense d'énergie par kilogramme de cuivre sera d'environ 1 cheval-heure, tandis qu'elle eût été de $\frac{1}{4}$ de cheval à marche lente. L'installation, en tenant compte du rendement, exigera un moteur de 600 chevaux pour une production journalière de 15 tonnes, et, dans le premier cas, il n'aurait fallu que 50 chevaux pour faire $3^{t},5$.

Il semble au premier abord que la marche lente serait préférable. Mais les frais d'installation et le poids de cuivre immobilisé seront les mêmes dans les deux cas. Le poids des électrodes représente environ 600 tonnes ayant une valeur de

600000^fr, dont on comptera l'intérêt à 5 pour 100. L'installation peut coûter 400000^fr, qu'il faut amortir à 10 pour 100. Le prix de revient sera grevé d'une somme annuelle de 70000^fr à répartir sur 5000 tonnes dans le cas de la marche rapide, soit 14^fr. Le coût de la force motrice, à 1^fr par cheval et par jour, sera de 40^fr par tonne.

Avec la marche lente, une partie des frais d'installation resteront les mêmes : on n'économisera que sur les moteurs et les dynamos. L'ensemble pourra être réduit à 250000^fr. Les amortissements et intérêts seront de 55000^fr par an à répartir sur 1100 tonnes, soit 50^fr par tonne, le coût de la force motrice tombera à 12^fr. On aura, pour ces deux articles, 62^fr au lieu de 54^fr.

Il y a donc avantage à forcer la production, d'autant plus que les autres dépenses, dont nous n'avons pas tenu compte, ne sont pas toutes proportionnelles au poids de cuivre déposé. Les frais généraux, notamment, seront plus lourds pour une usine peu productive.

Cet avantage serait encore plus marqué si l'on utilisait des forces hydrauliques, avec lesquelles le coût du travail moteur serait quatre ou cinq fois moindre. Jusqu'à présent la plupart des affineries marchent à la vapeur : elles ont été établies comme annexes à des usines déjà existantes et ont, en Europe, des productions assez faibles. En Amérique, on a construit de grandes affineries, produisant beaucoup plus, et on a réalisé un abaissement notable du prix de revient. Il serait rationnel d'installer les grandes usines de ce genre auprès de forces naturelles, et il est probable qu'on réduirait alors le prix de revient de telle manière qu'il ne serait plus très supérieur à celui de l'affinage ordinaire.

*Choix des machines.* — Au début on a employé des machines à basse tension et, par suite, un nombre de bain relativement faible. Aujourd'hui on multiplie le nombre des bains, et l'on emploie des machines à potentiel plus élevé. En dehors des rendements plus favorables, ce système offre l'avantage de diminuer l'importance relative des courts circuits qui peuvent paralyser momentanément un bain.

Dans les affineries d'Europe citées par M. Fontaine, le nombre de bains ne dépasse pas en général 120, et la différence de potentiel totale est de 25 à 30 volts, avec des intensités de 300 à 1000 ampères, suivant la surface des bains et la densité admise pour le courant.

En Amérique on emploie des potentiels plus élevés et des densités plus fortes. M. Maurice Barnett indique comme type des machines de 120 volts et 1500 ampères, actionnant 300 bains. On voit que le potentiel par bain est plus élevé, 0,4 au lieu de 0,2; la densité du courant sera donc double à surface égale; aussi la dépense de force est plus grande, mais la production bien plus considérable pour le même nombre de bains. Ces machines coûtent environ $125^{fr}$ par kilowatt et peuvent donner un rendement de 90 pour 100.

Les dynamos construites en vue de l'électrolyse doivent être combinées pour marcher à vitesse modérée, 200 à 300 tours, car il est important d'éviter les dérangements. Toutes les pièces essentielles doivent être faciles à remplacer. Les commutateurs doivent être divisés en segments qu'on peut remplacer isolément.

Pour calculer le moteur nécessaire, il faut tenir compte du rendement électrique et du rendement mécanique. Le poids de cuivre réellement déposé n'est pas égal au poids théorique calculé d'après le nombre d'ampères; le rapport atteint au maximum 96 pour 100 et peut être inférieur à 90; il baissera à mesure qu'on emploiera du cuivre impur. Le rapport entre la puissance effective EI et le travail dépensé dépasse rarement 90 (quoiqu'il atteigne parfois 95) : il peut descendre à 80 et même au-dessous si la machine n'est pas bien adaptée aux conditions d'installation des bains, si elle n'est pas parfaitement entretenue. On devra donc compter un rendement total d'au plus 80 pour 100. En d'autres termes, si l'on a calculé EI, d'après la quantité de cuivre à déposer, au moyen des formules

$$P = cnI,$$

$$n\frac{r}{s}I = E,$$

au lieu de prendre pour la force en chevaux du moteur le nombre théorique $\frac{EI}{746}$, il faudra prendre $\frac{EI}{600}$ ou même $\frac{EI}{500}$.

### PRIX DE REVIENT.

Les principaux articles du prix de revient sont : 1° la force motrice, qui est très variable suivant le régime électrique, et peut en pratique se tenir entre 15 et 40 chevaux par tonne et par jour, suivant que la marche est lente ou rapide ; 2° l'amortissement des installations qui varie en sens inverse, et qui est très considérable : le poids de cuivre immobilisé dans les cuves peut représenter la production de deux à six mois, suivant la rapidité de marche; les amortissements et intérêts égalent souvent en importance tous les autres articles réunis; 3° la main-d'œuvre, qui peut être de $5^{fr}$ à $10^{fr}$ par tonne dans les grandes affineries; 4° la fabrication des électrodes, coûtant, pour les anodes, $10^{fr}$ à $15^{fr}$ par tonne de cuivre produit, pour les cathodes, 5 à $7^{fr}$; 5° les frais généraux, qui peuvent être de $10^{fr}$ à $15^{fr}$ par tonne.

Il y a quelques années, les usines d'électrolyse faisaient payer $200^{fr}$ par tonne de cuivre pour le raffinage. Aujourd'hui le prix de revient, en France, est de moins de $100^{fr}$, d'après M. Fontaine. Dans les grandes usines américaines, il est inférieur à $50^{fr}$, et il y en a qui font ce travail pour $50^{fr}$ en payant 95 pour 100 de l'argent contenu. Le traitement d'une tonne de mattes à 50 pour 100, passées au Bessemer et à l'électrolyse, coûte au plus $60^{fr}$.

D'après M. Fontaine, une installation pouvant produire $2500^{kg}$ par jour coûte environ $190000^{fr}$. Les matières en magasin et surtout le cuivre immobilisé représentent une valeur de $420000^{fr}$. Pour une grande raffinerie américaine pouvant faire 500 tonnes par mois, soit une production six fois plus forte, M. Badt indique un prix de construction de $600000^{fr}$, auquel il faudrait ajouter au moins $400000^{fr}$ pour le cuivre immobilisé, et $100000^{fr}$ pour les moteurs à vapeur si l'on n'emploie pas la force hydraulique.

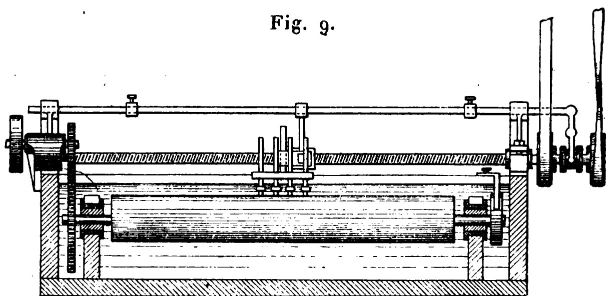
### PROCÉDÉS ELLMORE.

Les procédés Ellmore consistent à façonner le cuivre en même temps qu'on l'affine. C'est de la galvanoplastie appliquée à la production industrielle, notamment à la fabrication des tôles ou des tubes.

Le cuivre galvanoplastique possède une résistance remarquable; par suite de sa pureté, il peut supporter un travail mécanique presque indéfini sans s'écrouir. Mais les dépôts ordinaires sont parfois sujets à s'exfolier; ils peuvent contenir des traces de sulfate emprisonné entre les lits; leur grain est aussi trop cristallin. M. Ellmore a remédié à cet inconvénient par un artifice très ingénieux : il lamine le dépôt au fur et à mesure de sa formation, avec de petits frottoirs en agate qui viennent sans cesse labourer la surface. On obtient ainsi du premier coup un métal irréprochable. Cette compression continue permet d'effectuer le dépôt plus rapidement sans nuire à sa solidité; on peut porter la densité du courant jusqu'à 180 ampères par mètre carré.

La *fig.* 9 ci-jointe représente l'appareil primitif d'Ellmore. Le mandrin cylindrique sur lequel se fait le dépôt est en fer,

Fig. 9.



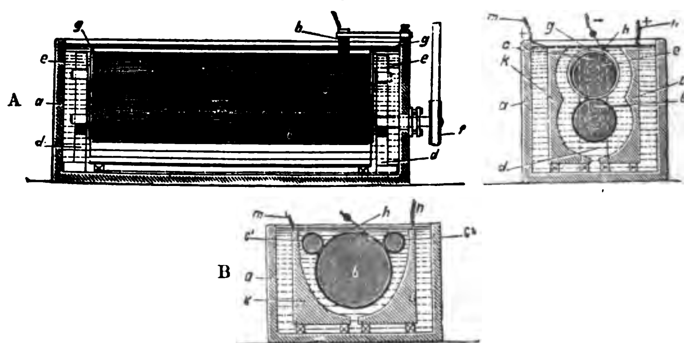
enduit de graphite pour empêcher l'adhérence; il est monté sur des paliers isolants en verre et animé d'un mouvement de rotation continu. Les frottoirs en agate sont suspendus à un chariot formant écrou, que la rotation d'une vis fait cheminer le long de la génératrice supérieure. Quand il arrive à bout de

course, un butoir fait jouer un système d'embrayage pour renverser le sens du mouvement. Les anodes sont des tiges de cuivre brut disposées tout autour du mandrin. On obtient ainsi des tubes; on peut faire des planches avec des mandrins de grand diamètre, en coupant le tube suivant une génératrice.

M. Ellmore avait proposé de fabriquer des fils en formant le dépôt sur un mandrin creusé d'une rainure hélicoïdale, dont les filets seraient protégés par un enduit isolant. Je ne crois pas que ce système ait été appliqué. Il vaut mieux découper la plaque tubulaire au tour en lanières que l'on tréfile ensuite.

On a proposé de remplacer les frottoirs en agate par de petits marteaux percuteurs. Dans un brevet récent pris par

Fig. 10.




la Société des cuivres de France, le frottement mécanique est remplacé par le roulement de deux cylindres tournant l'un sur l'autre. On place dans une cuve deux ou plusieurs mandrins en contact, rapprochés par des contrepoids ou des ressorts. A l'extrémité de ces mandrins, des anneaux en cuivre assurent la communication électrique au début de l'opération et les empêche de se frotter tant que le dépôt n'a pas acquis une épaisseur suffisante pour protéger l'enduit graphitique. Le courant arrive au mandrin supérieur par un balai; des anodes moulées entourent les différents mandrins, de manière à suivre à peu près leur contour. Nous remarquerons que la disposition des anodes représentée dans les figures ci-dessus (*fig.* 10 A et B) serait sans doute vicieuse : la circulation du

liquide doit rester libre, et, pour ne pas établir d'inégalités dans le dépôt, les conditions doivent être les mêmes le long d'une génératrice du cylindre; la forme de grille à barreaux longitudinaux est donc la seule qui convienne.

D'après M. Titus Ulke (1), le procédé Ellmore aurait donné des résultats médiocres ; les tubes seraient sujets à s'exfolier. En France, au contraire, ce procédé est appliqué avec un plein succès à l'usine de Dives fondée par M. Secrétan. Les tubes obtenus sont de qualité remarquable, et très appréciés aujourd'hui par la Marine.

On opère dans des bacs dont la longueur, variable, va jusqu'à $4^m$; les mandrins ont des diamètres de $10^{cm}$ à $40^{cm}$. Les anodes sont des barres triangulaires coulées en cuivre rosette fondu au cubilot. Les frottoirs sont des manchons composés de deux secteurs en agate à serrage automatique, embrassant le tube, et parcourant sa longueur en une demi-heure. Le dépôt atteint $\frac{8}{10}$ de millimètre d'épaisseur en vingt-quatre heures. On peut faire 300 tonnes par mois avec une machine de 1500 chevaux.

Les tubes sont ensuite laminés sur olive, puis étirés au banc.

## TRAITEMENT DES MINERAIS DE CUIVRE

### ÉLECTROLYSE DIRECTE DES SULFURES.

*Traitement des mattes.* — M. Marchese et plusieurs autres inventeurs ont essayé d'extraire le cuivre de ses mattes par électrolyse; la matte (sulfure double de fer et de cuivre) est coulée en plaques qu'on emploie comme anode dans un bain de sulfate. Ce n'est, en somme, que l'extension du procédé d'affinage à des produits beaucoup moins riches. Mais, comme on n'a pas pu faire les premiers pas dans cette voie, c'est-à-dire traiter des cuivres bruts à 90 pour 100, il était à prévoir que des difficultés analogues et bien plus graves se présente-

(1) *The mineral. Industry,* 1894.

raient quand on voudrait s'attaquer à des mattes contenant au plus 50 ou 60 pour 100 de cuivre.

*Essais du procédé Marchese.* — Cependant, des essais prolongés ont été faits dans deux usines, à Casarza et à Stolberg, sur un programme très bien étudié dans toutes ses parties, et qui pouvait sembler parfait en théorie.

1° Les minerais sont grillés incomplètement, de manière à obtenir un mélange de sulfures, sulfates et oxydes. On recueille les gaz pour fabriquer de l'acide sulfurique.

2° Le produit du grillage est lessivé avec de l'eau acide qui dissout les parties oxydées. Les résidus insolubles, contenant les sulfures inattaqués et des oxydes de fer, sont fondus et donnent une matte qu'on coule en plaques.

3° La dissolution obtenue par ce lessivage est électrolysée, en se servant de ces plaques de matte comme anodes. On précipite ainsi le cuivre en même temps qu'on dissout celui des mattes.

4° La liqueur électrolysée et appauvrie en cuivre repasse aux bacs de lessivage où elle se recharge aux dépens de nouveaux minerais grillés. Lorsqu'elle est trop chargée de sulfate de fer, on en précipite le cuivre chimiquement, avec de la ferraille, et on la met au rebut.

5° Les résidus des anodes (soufre, métaux insolubles, avec fer et cuivre incomplètement attaqués) repassent au grillage avec les minerais, ou séparément s'ils sont riches en argent.

*Énergie nécessaire.* — La décomposition du sulfate de cuivre, avec anode soluble, exige un potentiel de $1^{\text{volt}},28$; en comptant environ $0^{\text{volt}},20$ pour la polarisation, on aura une force électromotrice inverse de $1^{\text{volt}},50$ dans les bains. Quand on emploie des anodes en cuivre, la dissolution de ce métal compense la décomposition du sulfate, qui n'exige par suite aucune dépense d'énergie; la force électromotrice inverse se réduit à la polarisation, $0^{\text{volt}},20$. Le travail nécessaire sera donc sept fois plus faible. Quand l'anode est en sulfure, la dissolution du fer et du cuivre produit moins d'énergie disponible, parce qu'il en faut pour dissocier le sulfure; elle ne compense plus

qu'en partie celle qui est absorbée par la précipitation, et l'on peut estimer que la force contre-électromotrice s'élève environ à $0^{volt},7$. D'après cela, le travail minimum nécessaire serait trois fois et demie ce qu'il est dans l'affinage, et comme dans les affineries on ne descend guère au-dessous de 15 chevaux par tonne et par jour, il en faudrait au moins 50 pour le procédé Marchese. En fait, dans les essais industriels, on en consommait au moins 75 à 80 : la tension au début n'était que de 1 volt, mais la polarisation la faisait rapidement monter, et elle atteignait parfois 5 volts.

Cette dépense de force ne serait pas par elle-même inacceptable, si l'opération marchait régulièrement. Mais il y a à compter avec des difficultés nombreuses : notamment, l'altération progressive des liqueurs, qui sont dès l'origine pauvres en cuivre, rend très difficile l'obtention d'un dépôt pur : la désagrégation des anodes les met rapidement hors de service, bien qu'on cherche à les soutenir en les ajustant dans des rainures en bois; on est donc obligé de les changer bien avant qu'elles soient épuisées. Il en résulte qu'une bonne partie des anodes repasse à la fusion, en même temps que le sulfate de cuivre repasse dans les bacs de lessivage. On n'obtient pas la désargentation d'un coup, parce que les résidus d'anodes sont trop riches en fer et en cuivre. Ainsi, les opérations accessoires, les repassages de matières se multiplient, et la marche de l'électrolyse est irrégulière.

D'ailleurs, le procédé ne dispense pas d'un grillage et d'une fusion. Or, une fois qu'on a les mattes, il est bien plus simple de les passer au convertisseur, ce qui donne immédiatement et sans grands frais du cuivre brut facile à affiner par l'électrolyse.

Il n'est donc pas étonnant que ces essais aient été abandonnés.

*Électrolyse des sulfures naturels.* — D'après les difficultés que rencontre l'électrolyse industrielle des mattes, c'est-à-dire de sulfures relativement riches, il est aisé de prévoir que les obstacles deviendraient insurmontables si l'on voulait traiter de cette manière des sulfures plus pauvres et mélangés de gangues terreuses, comme les minerais naturels.

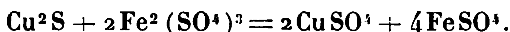
On a cependant proposé à diverses reprises, comme une méthode générale pouvant s'appliquer à tous les minerais sulfurés, de les électrolyser après les avoir coulés en plaques, ou même constituer l'anode par du minerai en grains tassé dans des sacs où plongerait une tige conductrice. La faible conductibilité de ces matières s'ajouterait ici aux autres difficultés.

Il est inutile de discuter ces méthodes conçues *a priori* et qui n'ont jamais fait l'objet d'essais industriels.

## TRAITEMENT DES MINERAIS PAR DISSOLUTION ET ÉLECTROLYSE SÉPARÉES.

On a essayé, pour l'extraction du cuivre, deux autres procédés d'une nature toute différente, consistant à dissoudre d'abord le métal par lessivage du minerai avec un réactif approprié, puis à électrolyser la solution avec anodes insolubles, dans des conditions telles que le réactif se trouve récupéré.

*Dissolution à l'état de sulfate.* — Siemens et Halske attaquent la pyrite en la chauffant à 90° avec une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer légèrement acide.



$$Cu^2S + 2Fe^2(SO^4)^3 = 2CuSO^4 + 4FeSO^4.$$

La liqueur, qui se compose alors de sulfate de cuivre et de sulfate de protoxyde de fer, passe d'abord dans un compartiment supérieur contenant les cathodes, puis dans le compartiment inférieur contenant les anodes. Dans le premier elle dépose son cuivre, $2CuSO^4 = 2Cu + 2SO^4$; dans le second le sulfate de fer se réoxyde : $4FeSO^4 + 2SO^4 = 2Fe^2(SO^4)^3$. Le réactif est régénéré et l'absorption de l'oxygène par le sel de fer empêche la polarisation.

Les appareils employés sont très originaux. L'électrolyse se fait dans un large bac peu profond, divisé en deux étages par un filtre en feutre ou en toile. Au-dessous sont suspendues des grilles faites avec des barres de charbon montées dans un châssis en bois et réunies par des lames de plomb : ce sont les

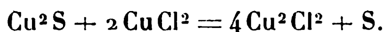
anodes. Les cathodes sont des plaques minces de cuivre clouées sur des planches en bois. Un agitateur se glisse entre les cathodes et le filtre.

Théoriquement il ne faudrait qu'une force de $0^{volt},7$. On obtiendrait $15^{kg}$ par cheval par vingt-quatre heures. Les auteurs estiment à $260^{fr}$ les frais de traitement par tonne de cuivre (avec du minerai à 4 pour 100), à $300000^{fr}$ les frais d'installation pour une production d'une tonne par jour sans compter la force motrice et les bâtiments.

En pratique, on rencontre toujours les mêmes difficultés, usure des diaphragmes, des anodes, polarisation majorant la force électromotrice, et en outre on a de la peine à éviter le dépôt du fer qui se trouve en grande quantité dans la liqueur. Le procédé a été essayé sans succès à Stolberg.

*Emploi d'anodes en plomb.* — On a essayé aussi dans la même usine l'emploi d'anodes en plomb; elles ne s'usent pas, mais se polarisent rapidement, par formation de bioxyde $PbO^2$; la tension, de $1^{volt},7$ au début, monte bientôt au-dessus de 2 volts, et la production de cuivre baisse à 60 pour 100 de la quantité théorique. On évite cet inconvénient si l'on rend la liqueur très acide et l'on obtient alors un cuivre assez pur; mais la résistance devient considérable et l'on dépense trop de force. On a expérimenté à Stolberg l'emploi de l'acide sulfureux injecté dans les bains pour empêcher la formation de $PbO^2$; les premiers résultats avaient paru assez bons, mais on n'a pas continué les essais en grand. D'ailleurs, jusqu'à présent, aucune tentative industrielle pour empêcher les effets de la polarisation n'a réussi.

*Dissolution à l'état de chlorure.* — Le D[r] Hœpfner emploie comme dissolvant du bichlorure de cuivre dissous dans du chlorure de calcium. Les pyrites cuivreuses s'attaquent suivant la réaction :



$$Cu^2S + 2\,CuCl^2 = 4\,Cu^2Cl^2 + S.$$

On fait passer une moitié de la dissolution dans les compartiments des cathodes, pendant que l'autre passe sur les

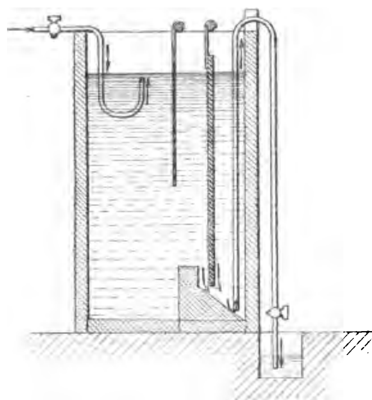
anodes. La première dépose son cuivre : $Cu^2Cl^2 = 2Cl + 2Cu$. La seconde absorbe le chlore qui tend à se dégager aux anodes : $Cu^2Cl^2 + 2Cl = 2CuCl^2$. On a donc extrait le cuivre de la pyrite et le réactif est régénéré. Les compartiments sont séparés par des diaphragmes en parchemin, et des courants d'air brassent le liquide.

L'argent se dissout dans la lessive et il faut le précipiter d'abord par du cuivre métallique; il convient de précipiter aussi l'arsenic, le bismuth, l'antimoine, le fer, par le bioxyde de cuivre ou la chaux.

Théoriquement il ne faudrait que $0^{volt},8$, et l'on devrait obtenir $44^{kg}$ par cheval par vingt-quatre heures. Mais, en pratique, le rendement descend souvent à la moitié de ces prévisions. Les diaphragmes s'usent rapidement.

Le système a été essayé sans succès à Schwarzenberg (Saxe), à Giessen et à Weidenau, près Siegen. On traitait à

Fig. 11.



Schwarzenberg des pyrites à 10 ou 12 pour 100 de cuivre. L'attaque du fer absorbait une grande partie du réactif; on dissolvait du premier coup la moitié du cuivre, mais le reste ne se dissolvait que très lentement.

Hœpfner a indiqué depuis un appareil (*fig.* 11) qui permet de supprimer les diaphragmes poreux en utilisant la tendance

du protochlorure à gagner le fond par suite de sa plus grande densité. Le fond du bac est incliné vers le compartiment anode et le liquide peut passer librement d'un compartiment à l'autre en passant sur un rebord.

## NICKEL.

Le nickel peut s'affiner comme le cuivre. On emploie comme anodes le nickel brut fondu, comme bain une dissolution de sulfate double de nickel et d'ammoniaque où l'on peut ajouter avec avantage des acides organiques, comme l'acide benzoïque ou l'acide citrique, qui jouent le rôle de réducteur. Ce procédé élimine bien le soufre et le carbone, mais non le fer et le cuivre, qui doivent être séparés préalablement.

Actuellement l'électrolyse paraît être employée surtout pour séparer le nickel du cuivre dans les produits extraits des minerais du Canada. Le procédé qu'on applique n'a pas été publié.

Au laboratoire, on sépare facilement le nickel du cuivre en électrolysant les sels avec des anodes insolubles en platine. Dans une liqueur acide on précipite le cuivre seul; pour précipiter ensuite le nickel, on rend la liqueur ammoniacale et l'on emploie un voltage plus élevé.

Ce procédé exige que les deux métaux soient d'abord dissous, et industriellement il serait sans doute trop coûteux, comme presque tous ceux où l'on emploie des anodes insolubles. Si l'on veut employer comme anode soluble l'alliage ou le sulfure coulé en plaque, les conditions se trouveront changées. En effet, si le nickel se précipite plus difficilement, il a, en revanche, plus de tendance à se dissoudre dans les acides et il précipite le cuivre de ses sels; il est donc probable que, dans un bain de chlorure ou de sulfate de nickel, ce métal s'attaquerait le premier dans l'anode, laissant le cuivre ou son sulfure en boues, et qu'on obtiendrait un dépôt de nickel pur. C'est peut-être sur ce principe qu'est fondée la séparation industrielle. Le nickel du Canada est, du reste, rarement tout à fait exempt de cuivre.

## ZINC.

### DÉPOTS GALVANIQUES.

Le dépôt électrique du zinc peut offrir un certain intérêt, soit comme moyen d'affinage, soit pour remplacer les procédés ordinaires de la galvanisation des tôles et des fils de fer. Le zinc pur est recherché pour les piles électriques et pour la fabrication du laiton. Les conditions de l'électrolyse sont assez différentes de celles du cuivre. La tension nécessaire théoriquement pour la décomposition du sulfate est de $2^{volts},33$, par conséquent supérieure à celle de décomposition de l'eau, ce qui sera une difficulté sérieuse pour la marche avec anodes insolubles. La polarisation est très forte, et la décomposition difficile à obtenir en liqueur acide. Le poids déposé par ampère-heure est de $1^{gr},211$, à peu près égal à celui du cuivre dans les solutions au maximum. La force en chevaux-heure nécessaire pour précipiter $1^{kg}$ avec anodes insolubles serait donc d'au moins $2^{ch\text{-}h},6$. La résistance spécifique des dissolutions (à 18° de température) est d'environ 21 ohms, pour une teneur de 20 à 30 pour 100, 31 à 10 pour 100, 52 à 5 pour 100. Elle diminue de 2 pour 100 par degré d'élévation de la température. Une forte densité de courant est nécessaire pour éviter la réoxydation du dépôt.

M. Mylius (1) a étudié l'électrolyse du sulfate de zinc en vue d'obtenir du métal chimiquement pur. Il est arrivé au résultat en déposant avec un courant faible du métal spongieux qu'il sublime ensuite dans le vide.

La formation du zinc spongieux est provoquée par des actions oxydantes et favorisée par la plupart des métaux étrangers contenus dans le zinc. On ne peut l'éviter qu'en prenant comme anode du zinc relativement pur; il faut travailler avec une liqueur légèrement acide (0,016 pour 100 d'acide libre), une densité de courant d'au moins 1 ampère par décimètre

---

(1) *Zeitschrift für anorg. Chemie,* 1895, Band IX.

carré. On obtient alors des dépôts compacts tant que l'épaisseur ne dépasse pas $2^{mm}$. Les difficultés qu'on rencontre ne permettent guère d'arriver par cette voie à l'affinage industriel des zincs ordinaires, à moins de se résigner à recueillir le métal sous la forme spongieuse, en nettoyant d'une manière continue la cathode. Cette éponge contient une certaine proportion d'oxyde de zinc.

D'après le Dr Cohen (1), on améliorerait beaucoup les conditions de dépôt du zinc, ainsi que d'autres métaux, en employant des courants intermittents.

M. Lindemann (2) indique, pour obtenir des dépôts compacts, un tour de main curieux, consistant à mettre en suspension dans l'électrolyse du sulfure de zinc fraîchement précipité. Il opère sur une dissolution concentrée et pure de sulfate de zinc, où il précipite une partie du métal par l'hydrogène sulfuré. Il emploie des électrodes en plomb, et un courant de 108 ampères par mètre carré. Le dépôt continue tant qu'il ne s'est pas formé plus de $55^{gr}$ d'acide libre par litre : on peut donc extraire près de $3^{kg}$ de $1^{mc}$ avant de renouveler le bain. Les électrodes doivent être fréquemment changées et nettoyées. La liqueur acide peut servir à dissoudre des poussières zincifères, résidus de four, etc. Ces matières doivent être pures; cependant, un peu de fer ou de manganèse ne nuit pas à la qualité du dépôt.

Quels que soient les résultats, le procédé me semble peu approprié à une fabrication courante.

La galvanisation par immersion dans le zinc fondu, usitée depuis longtemps, présente certains inconvénients. Elle est difficile à pratiquer pour de grandes pièces qui refroidissent trop le bain; elle donne lieu à des pertes en zinc notables; ces pertes augmentent beaucoup, ainsi que les faux frais de toute nature, quand le travail est discontinu, par suite des dépenses qu'entraînent la fusion du zinc et la vidange des bains. Le dépôt obtenu a une épaisseur inutile : il se forme un alliage qui pénètre à une certaine profondeur dans le fer et diminue sa ré-

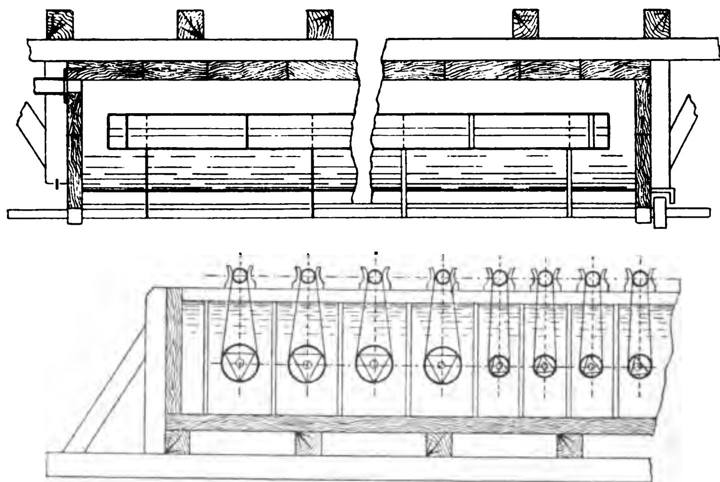
(1) *Zeitschrift für Electrochemie*, 1895, H. X.

(2) *Ibid.*, 1895, H. IX.

sistance. L'électrolyse permettrait d'obtenir des dépôts plus minces et de consommer beaucoup moins de zinc. Elle est appliquée avec succès à Glascow, d'après le procédé Cowper Coles; elle a été pratiquée aussi en Allemagne.

D'après Karl Richter ([1]) (Witkovitz), le meilleur électrolyte est une dissolution parfaitement neutre de sulfate, de den-

Fig. 12.



sité 1,20. Le dépôt est sain, d'un blanc d'argent, sans tache ni parties spongieuses, quand le courant est de 200 à 700 ampères par mètre carré. Avec un courant de 200 à 300 ampères on obtient un dépôt de $0^{mm},05$ en dix minutes. Il n'y a pas formation de gaz si le courant est parfaitement régulier et uniforme.

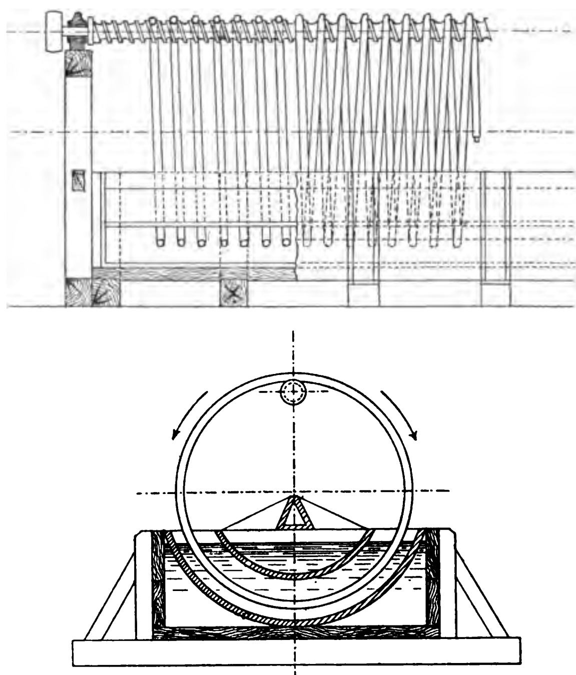
Il importe de mettre plusieurs prises sur un objet de grandes dimensions et de régulariser la répartition du courant par la distance des électrodes et au besoin par des résistances extérieures.

Les tuyaux sont suspendus dans le bain par des cordons qui permettent de leur imprimer un mouvement de rotation alternatif (*fig.* 12). On y cale une anode intérieure au moyen

([1]) *Elektrochemie*, 1895, H. 5.

d'un triangle en gutta. Deux plaques servent d'anodes extérieures. Les spirales (serpentins) sont soutenus par une tige qui permet de les faire tourner; la partie inférieure seule plonge

Fig. 13.



dans le bain et est entourée de deux tôles courbes formant anodes (*fig.* 13).

Une tension de 5 volts suffit, si les contacts sont bons, pour deux bains en série. Pour des tuyaux de 7 pouces, le courant total est de 2000 ampères.

Quand on aperçoit des irrégularités locales, on peut y parer en introduisant soit des écrans isolants là où le courant est trop fort, soit des anodes auxiliaires là où il est trop faible. Pour réparer de petits défauts, on peut frotter les endroits manqués avec la brosse galvanique de Wagner, trempée dans le liquide et reliée au pôle positif.

Le nettoyage parfait des objets est une condition essentielle du succès. On les dégraisse dans une solution de soude bouillante; il ne faut plus ensuite les toucher avec les mains. On les décape dans l'acide sulfurique à 7°,5 Baumé; cette opération se fait dans un trommel (20 tours par minute) où l'on ajoute du sable et de la paille. Il faut employer un souffleur à sable pour les objets dont la surface n'est pas lisse. On lave ensuite sous un jet d'eau à haute pression; puis on laisse séjourner dans une cuve à eau, avec 0,2 pour 100 d'ammoniaque pour éviter toute oxydation.

### TRAITEMENT DES MINERAIS.

On peut traiter les minerais oxydés du zinc en les dissolvant dans l'acide sulfurique; les blendes donneront par le grillage des oxydes et des sulfates; les gaz dégagés peuvent servir à fabriquer l'acide sulfurique nécessaire pour opérer ensuite la dissolution. Le traitement par voie humide des minerais de zinc pur offrirait un grand intérêt s'il était pratique, car les méthodes d'extraction actuelles sont encore très coûteuses; elles consomment beaucoup de charbon, exigent un personnel très exercé, et ne sont guère applicables que dans certains centres industriels privilégiés. Beaucoup de mines sont très éloignées de ces centres, et celles qui en étaient voisines s'épuisent. Des usines opérant par dissolution pourraient s'installer partout et avec des ouvriers quelconques.

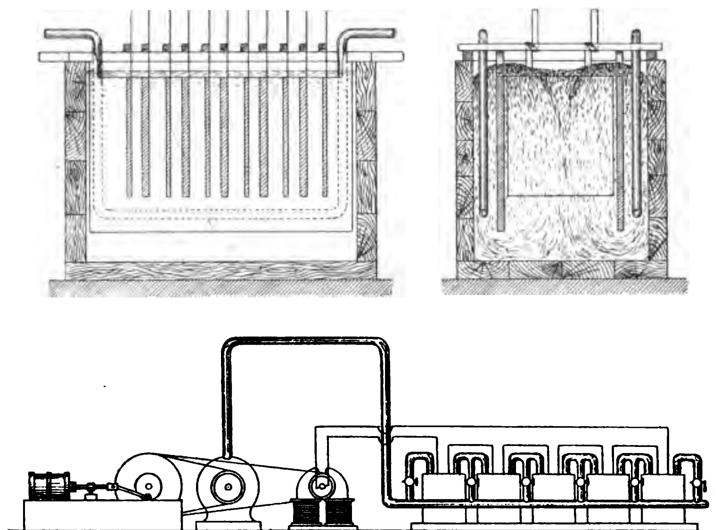
L'électrolyse est le seul moyen pratique de retirer du sulfate le zinc sous forme métallique.

M. Létrange a fait des essais industriels prolongés sur le traitement des oxydes et résidus d'usine. Il employait des électrodes en charbon : le dépôt était recueilli dans des sacs en mousseline enveloppant les cathodes. La liqueur circulait à travers les bains; l'acide sulfurique mis en liberté gagnant sans cesse la surface, était recueilli par déversoir pour dissoudre de nouveaux oxydes.

MM. Siemens et Halske ont étudié un procédé qui consisterait à griller, lessiver, puis électrolyser le sulfate avec des anodes insolubles en plomb ou en carbone. La solution est

à 10° Baumé, avec $5^{gr}$ à $10^{gr}$ d'acide sulfurique par litre. Des tuyaux perforés amèneraient de l'air comprimé au fond des cellules de manière à produire une agitation violente du liquide (*fig.* 14). Ce détail semble être le seul point original

Fig. 14.



du système qui, en principe, ressemble tout à fait à celui de M. Létrange. Il pourrait s'appliquer à n'importe quelle électrolyse.

Après l'insuccès des tentatives faites par les mêmes auteurs pour l'extraction du cuivre, on ne peut guère fonder grand espoir sur le nouveau procédé qu'ils annoncent, car le dépôt électrolytique du cuivre étant relativement plus facile que celui du zinc, il est bien probable que le problème sera résolu pour le premier de ces métaux avant de l'être pour l'autre.

La force électromotrice nécessaire pour décomposer le sulfate de zinc est théoriquement de $2^{volts},34$. Dans une expérience sur le procédé Létrange rapportée par M. Fontaine, on a constaté une différence de potentiel de $2^{volts},6$. L'élévation

du voltage est un inconvénient grave, car il détermine la décomposition de l'eau et, par suite, l'absorption d'une certaine quantité de travail. On dépense 5 chevaux-heure par kilogramme précipité, au lieu de 2,6 qui seraient théoriquement nécessaires. On n'obtient donc que $4^{kg}$ par cheval par vingt-quatre heures. En marchant à la vapeur, la dépense de charbon serait de 6 à 10 tonnes par tonne de zinc, c'est-à-dire notablement supérieure à celle des usines traitant par la voie sèche (au moins pour les minerais riches).

Le rendement mécanique résultant de cette expérience est de 52 pour 100; or, jusqu'à ce jour, les méthodes d'extraction électrolytique essayées ou appliquées à d'autres métaux comme l'aluminium et le cuivre n'ont pas donné industriellement une meilleure utilisation du travail. On n'est donc pas fondé, jusqu'à nouvel ordre, à espérer un progrès notable à ce point de vue, et il est à peu près certain que le traitement électrique des minerais de zinc ne peut pas être rémunérateur si l'on marche à la vapeur.

Avec des forces hydrauliques, le coût de l'énergie électrique ne dépasserait pas $50^{fr}$ par tonne de zinc. Il faudrait ajouter une somme de $50^{fr}$ à $100^{fr}$ pour l'amortissement des installations qu'on peut évaluer en bloc entre $500^{fr}$ et $1000^{fr}$ par force de cheval. Avec les frais de main-d'œuvre, de grillage, dissolution, etc., on peut estimer que l'ensemble du traitement reviendrait entre $200^{fr}$ et $300^{fr}$ par tonne.

Il pourrait être avantageux dans certains cas, mais seulement là où la réduction par voie sèche est impossible, soit par suite de la situation de la mine, soit par suite de la nature du minerai. Lorsque la blende est intimement mélangée à la galène, il n'y a aucun moyen pratique d'en extraire les deux métaux; la préparation mécanique ne suffit pas toujours à bien séparer ces minéraux et elle donne lieu à de grandes pertes en métaux précieux lorsque la galène est argentifère.

C'est ainsi qu'au Broken-Hill (Australie) il existe un stock considérable de minerais mixtes qu'on a jusqu'à présent renoncé à traiter. C'est l'utilisation de ce stock qui est depuis plusieurs années l'objectif des inventeurs, et qui provoque des recherches incessantes sur l'électrolyse.

On peut, en effet, griller les minerais mixtes, les lessiver pour dissoudre le sulfate de zinc et achever la dissolution de ce métal avec de l'acide sulfurique qui laisse insoluble le sulfate de plomb et l'argent. On obtient alors le zinc dans une dissolution de sulfate, et l'électrolyse paraît être le moyen le plus pratique de le mettre sous la forme marchande. D'ailleurs, la situation n'est plus la même que pour le traitement des minerais de zinc ordinaires : les bénéfices dus à l'extraction du plomb et de l'argent permettent d'attribuer au sulfate de zinc une valeur très faible, et il suffirait que ce dernier métal pût payer largement les frais d'électrolyse. Ce résultat même est encore douteux.

On dit cependant qu'une société au capital de 12 millions s'est formée pour traiter les minerais de Broken-Hill par le procédé Siemens.

M. Lorenz a breveté un procédé consistant à extraire le zinc et le plomb par électrolyse de leurs chlorures fondus. Il pense pouvoir séparer les deux métaux par électrolyse progressive. Le chlore dégagé servirait à régénérer de l'acide chlorhydrique pour l'attaque des minerais. Ce brevet n'est qu'un programme dont la réalisation se heurterait sans doute à des difficultés pratiques insurmontables. L'électrolyse par fusion ignée offre l'avantage d'être beaucoup plus rapide que par voie humide; mais il est peu probable qu'on arrive de cette manière à des procédés assez économiques pour s'appliquer aux métaux usuels.

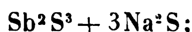
## ANTIMOINE.

Le traitement électrolytique des minerais d'antimoine offrirait un intérêt sérieux. Le traitement par voie sèche est coûteux et donne un mauvais rendement : les gisements, très disséminés, n'ayant qu'une production faible, sont pour la plupart très éloignés des usines; les minerais pauvres restent souvent inutilisés. L'électricité permettrait partout le traitement sur place.

Plusieurs brevets ont été pris, sans qu'il y ait eu jusqu'à présent de tentatives industrielles sérieuses.

Le traitement comprend forcément deux opérations : 1° l'attaque et le lessivage du minerai; 2° l'électrolyse de la liqueur avec anodes insolubles. L'électrolyse du chlorure ne paraît pas donner de très bons résultats, et il peut se former des composés explosifs. Les sulfosels alcalins se prêtent mieux à cette opération.

On peut attaquer le minerai en le fondant avec du sulfate de soude et du charbon, ou en le faisant digérer à chaud avec une dissolution de sulfure de sodium. D'après Borchers, on doit viser à la composition suivante



$$Sb^2S^3 + 3Na^2S;$$

il importe d'observer ce rapport entre le soufre total et le sodium, sans quoi les liqueurs sont instables, il peut se séparer du soufre à l'électrolyse; ou, si la soude est en excès, la résistance est plus grande. On emploie des anodes en plomb et des cathodes en fer : la force électromotrice est de 2 volts, la densité du courant de 100 à 40 ampères par mètre carré. Borchers conseille de la diminuer avec la concentration de la liqueur en faisant circuler celle-ci dans une série de bacs de plus en plus larges. La concentration doit être de 12° Baumé environ, et l'on ajoute 3 pour 100 de sel marin.

On obtient la presque totalité de l'antimoine sous forme d'éponge qui doit être refondue avec des scories alcalines et raffinée par les moyens ordinaires; le raffinage électrique n'a pas, jusqu'à présent, réussi.

La liqueur électrolysée contient de l'hydrosulfure NaHS, du bisulfure $Na^2S^2$, et de l'hyposulfite. On peut la traiter pour en extraire une partie du soufre à l'état libre, ou pour transformer tout en hyposulfite.

Ce procédé pourrait s'employer dans certaines fabriques de produits chimiques où le sulfate de soude est un sous-produit encombrant et de peu de valeur. Mais, au point de vue de l'industrie de l'antimoine, il ne se prête pas au traitement près des mines; il faudrait pour cela que le réactif fût moins coûteux, ou que la liqueur après l'électrolyse pût être régénérée facilement et employée à dissoudre de nouvelles quantités de minerai.

## ÉTAIN.

L'électrolyse s'emploie avec succès pour séparer l'étain des déchets et rognures de fer-blanc. C'est le seul procédé qui permette d'obtenir directement de l'étain métallique et des riblons exempts d'étain, vendables aux usines à fer.

On a opéré d'abord avec des bains acides. L'étain se précipite seul à la cathode, mais il n'est pas parfaitement pur et l'on dissout trop de fer. On ne peut pousser le travail jusqu'au bout, à cause de la teneur croissante en fer de la liqueur; il reste donc des riblons encore chargés d'étain, et l'on doit achever leur traitement par des procédés chimiques.

L'emploi des bains alcalins paraît préférable; on commence avec une dissolution de sel marin (12 pour 100) additionnée de quelques centièmes de soude caustique. Cette liqueur dissout spontanément l'étain à 40° ou 50°, et s'enrichit peu à peu. On doit entretenir l'alcalinité par des additions de soude. Les rognures, tassées dans des paniers en fer, servent d'anode; des feuilles de fer-blanc forment les cathodes. La densité du courant ne doit pas dépasser 150 ampères par centimètre carré. La tension, faible au début, augmente jusqu'à 3 volts à mesure que la dissolution se charge. On doit arrêter quand la concentration est trop grande. On obtient ainsi une certaine quantité de stannate de soude comme sous-produit. L'étain spongieux déposé doit être refondu.

Aucun procédé d'électrolyse pratique n'a été essayé jusqu'à présent pour extraire l'étain de ses minerais.

## ALLIAGES DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

### DÉSARGENTATION DU PLOMB.

Le procédé Keith pour l'affinage du plomb argentifère a été essayé en Amérique. On employait comme anode le plomb brut fondu en plaques étroites que l'on suspendait dans des cuves cylindriques, entre des cylindres de laiton formant ca-

thode. Le bain était une dissolution de sulfate de plomb dans l'acétate de soude. L'argent resté en boue à l'anode était recueilli dans des sacs de mousseline. La force électromotrice était d'environ 10 volts pour trente cuves; la densité du courant, de 20 ampères par mètre carré. Un courant de 2000 ampères déposait par cuve environ 100$^{kg}$ par jour.

D'après Halske, la plus grande partie du zinc et du bismuth se dépose avec le plomb. Le dépôt est dendritique et il faut le racler souvent pour éviter les courts circuits. D'après les expériences de Borchers, les chiffres indiqués pour le régime électrique semblent faibles. La tension devrait atteindre au moins 0$^{volt}$,5 et il faudrait compter une force de 8 à 10 chevaux par tonne de plomb affinée par jour.

Le procédé a été abandonné. Il est lent et plus coûteux que la séparation par voie sèche. Il suppose d'ailleurs deux fusions du plomb, avant et après.

A Hoboken, on a traité pendant quelque temps par électrolyse l'alliage mixte de plomb-zinc-argent, qu'on obtient en affinant le plomb d'œuvre par le zinc. Les électrodes étaient des disques tournants, soumis à un brossage continu. Le zinc seul se dissout dans l'électrolyte (sulfate de zinc). Les deux autres métaux restent en boue à l'anode.

Ici, il s'agit d'un produit très riche en argent, pour lequel l'électrolyse est mieux justifiée. Néanmoins, on est revenu à l'ancien procédé de distillation.

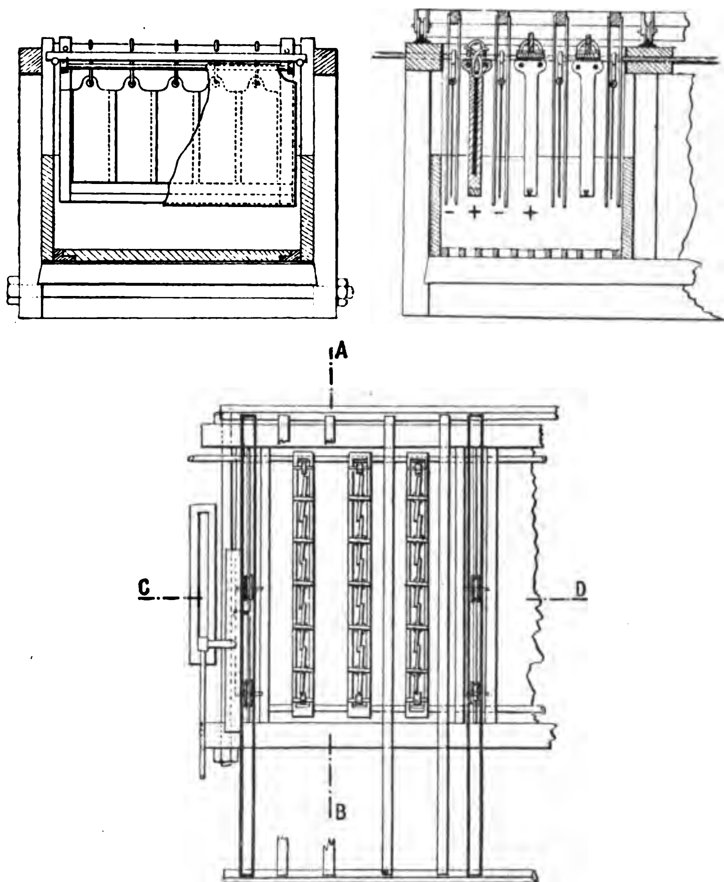
## AFFINAGE DE L'ARGENT.

Le procédé Mœbius est employé au Mexique, en Pensylvanie et à Hambourg pour l'affinage des bullions cuivreux, et paraît donner de bons résultats. L'électrolyte est une solution concentrée de chlorures alcalins, additionnée d'acides azotique et sulfurique, ou une dissolution d'azotate d'argent avec $\frac{1}{10}$ d'acide azotique libre. L'argent et le cuivre de l'anode s'y dissolvent; l'argent seul se dépose à la cathode si le voltage n'est pas trop fort. Le cuivre reste dissous dans le liquide, à condition que celui-ci soit suffisamment acide, et qu'il ne devienne ni trop

pauvre en argent ni trop riche en cuivre. L'or et le platine restent à l'anode.

Les plaques d'argent, de $0^m,25$ de large sur $0^m,40$ de long, sont suspendues en files de quatre à des tringles transversales

Fig. 15.

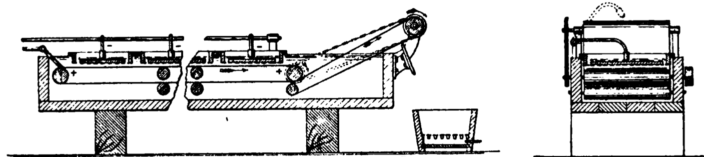



et forment l'anode, enfermée dans un sac de mousseline. Les cathodes sont des lames minces d'argent. Le dépôt forme des filaments que des racloirs mobiles sur rails font tomber. La cuve porte un faux fond et une toile filtrante (*fig.* 15). A Ham-

bourg, une force nominale de 25 chevaux permet de traiter une tonne d'argent par jour. Il y a 70 bains en série. Le courant est de 100 volts et 150 ampères, ce qui fait plus de 300 ampères par mètre carré.

L'inventeur a fait breveter récemment un appareil qui semble très bien combiné pour réaliser l'électrolyse continue. Les anodes plongent dans des vases dont le fond est formé par un diaphragme poreux qui peut s'enlever facilement. La cathode est une toile sans fin, recouverte d'argent, qui vient passer sous ces vases. Le dépôt boueux qui s'y forme est ainsi transporté d'un mouvement continu vers l'extrémité de la cuve, où il tombe sur une autre toile inclinée, frottant contre la première; cette seconde toile remonte hors du bain (*fig.* 16). La surface de la cathode se trouvant sans cesse ra-

Fig. 16.



fraîchie, on évite les courts circuits. Les dépôts qui se forment à l'anode sont facilement enlevés avec les diaphragmes sur lesquels ils tombent.

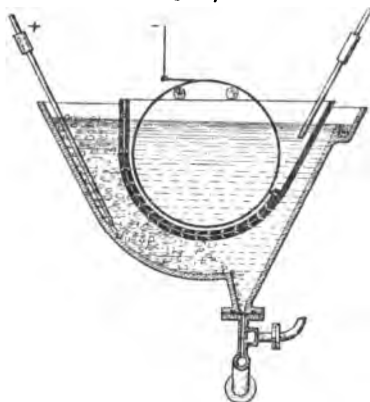
Le schlamm aurifère qui reste dans les sacs doit être traité à l'acide azotique pour achever de dissoudre l'argent.

Le procédé s'applique surtout à l'argent contenant très peu d'or. L'affinage par les acides convient mal à ce cas particulier et offre l'ennui des vapeurs sulfureuses qui se dégagent. L'argent doit être amené d'abord, autant que possible, au titre de 95 pour 100. L'électrolyse des alliages riches en cuivre se fait beaucoup moins bien.

Borchers indique un appareil intéressant (*fig.* 17) pour traiter sous forme de grenailles les alliages qui donnent des précipités lourds : la cuve est évasée par le haut, le compartiment cathode est cylindrique et fermé; du côté des anodes, la cloison

est double, à parois perforées, l'interstice rempli de matières filtrantes, et ne va pas jusqu'en bas. Les grenailles sont tassées d'un côté de cette cloison, et une tige amenant le courant plonge au milieu d'elles. Le liquide arrive sur la cathode et passe dans le compartiment anode qu'il parcourt en montant. Il se déverse du côté opposé. On soutire les boues par le bas. On peut aussi injecter une partie de la solution par le fond.

Fig. 17.




Quand le filtre est bien tassé, il n'y a presque pas de passage du liquide entre les deux compartiments. Le courant ascendant, dont on peut régler la vitesse, produit une sorte de séparation mécanique des schlamms.

La feuille cylindrique formant cathode tourne sur des galets et reçoit le courant par un balai. Sa grande surface permet l'emploi de courants intenses.

## EXTRACTION DE L'OR.

### PROCÉDÉ SIEMENS.

L'électrolyse a été appliquée par Siemens et Halske pour la précipitation des solutions de cyanure d'or obtenues dans le traitement des *tailings* par le cyanure de potassium. On emploie des anodes en fer et des cathodes en plomb. Les anodes sont disposées en chicane, les unes touchant le fond du bain,

les autres suspendues, de manière que la liqueur est obligée de circuler en serpentant entre toutes les plaques. Le courant a une densité très faible, de $0^{\text{ampère}},65$ par centimètre carré. Une machine de 8 volts et 600 ampères alimente quatre bains contenant 75 anodes. La surface des plaques est de $30^{\text{mq}}$ pour passer $100^{\text{mc}}$ de solution par jour, ce qui représente plus de $1^{\text{mq}}$ par gramme d'or précipité en vingt-quatre heures. Une machine de 5 chevaux suffit à une installation de cette importance, qui peut traiter 30 tonnes de tailings par jour. On consomme $340^{\text{kg}}$ de plomb et $490^{\text{kg}}$ de fer par mois.

L'attaque du fer produit aux anodes un précipité de ferricyanure bleu avec lequel on peut régénérer du cyanure. Il suffit de le dissoudre dans la potasse caustique, évaporer la liqueur et fondre avec du carbonate de potasse.

Les bacs sont entièrement fermés; on en retire tous les mois le plomb des cathodes qui contient 2 à 12 pour 100 d'or sous forme de dépôt adhérent, et on le coupelle.

Ce procédé a remplacé dans plusieurs usines du Transwaal la précipitation par le zinc. L'électrolyse épuise beaucoup mieux les liqueurs et permet d'employer des solutions beaucoup plus étendues ; on lessive avec des liqueurs dont la teneur en cyanure est de moins de 0,1 pour 100, variant de 0,02 à 0,08, tandis que pour la précipitation par le zinc on emploie des liqueurs tenant de 0,2 à 0,8 pour 100 de cyanure. Cette modification a permis de réduire au quart ou au cinquième la consommation de ce réactif, et le prix de revient de l'ensemble du traitement s'abaisse à près de $3^{\text{fr}}$ par tonne de tailings, tandis qu'il est d'au moins $5^{\text{fr}}$ par le procédé ordinaire (1).

## ESSAIS D'ÉLECTROLYSE DIRECTE.

Divers procédés ont été essayés pour produire à la fois l'attaque et le dépôt de l'or dans la même opération.

---

(1) Malgré les succès que ce procédé a obtenus à ses débuts au Transvaal, il ne paraît pas se répandre beaucoup. On est parvenu depuis à obtenir des résultats presque aussi avantageux avec la précipitation par le zinc. En Hongrie, le procédé Siemens a médiocrement réussi, peut-être à cause de l'abondance des sulfures dans le minerai.

*Chloruration.* — Si l'on électrolyse une dissolution de chlorure de sodium, le chlore libre se dégage à l'anode et peut dissoudre l'or des minerais. Cette méthode, si simple en théorie, semblerait d'autant plus indiquée qu'on emploie depuis longtemps le chlore pour attaquer les minerais rebelles et la précipitation électrique pour extraire l'or. Cependant il n'a pu entrer dans la pratique.

Il n'est pas facile de faire passer rapidement dans une cuve d'électrolyse une grande quantité de minerai. En l'absence d'un agent capable d'absorber énergiquement le chlore, on ne peut éviter la polarisation et l'usure rapide des anodes. Enfin la dissolution de l'or ne se fait bien que sur les parcelles qui touchent l'anode.

*Cyanuration.* — Il parait plus facile de réussir avec le cyanure, qui par lui-même dissout l'or.

Le procédé Pelatan-Clerici est fondé sur l'emploi de ce réactif et semble donner de bons résultats.

Le minerai est versé dans une cuve cylindrique où se trouve un disque horizontal en fer, qui fait fonction d'agitateur et d'anode. Une couche de mercure couvrant le fond de la cuve forme cathode. Dans l'appareil d'essai on peut traiter, en huit heures, une charge de 100kg avec 100lit d'eau, à laquelle on ajoute environ 100gr de cyanure de potassium et 10gr de ferricyanure, avec un peu de sel et de chaux. Le courant est de 5 volts et 6 ampères. On obtient un bon rendement, et la consommation de cyanure serait moins grande qu'avec la méthode ordinaire.

Le procédé a été monté récemment sur une grande échelle en Amérique.

*Amalgamation.* — Dans l'amalgamation ordinaire aux pans, si l'on met le mercure en relation avec le pôle négatif d'une dynamo, et qu'on place dans le liquide une tige formant anode, on préserve le mercure de l'oxydation et l'on diminue les pertes. D'après Molloy, il se formerait un amalgame d'hydrogène. L'addition au mercure d'amalgame de sodium produit le même effet protecteur. On peut préparer cet amalgame en

électrolysant du carbonate de soude avec anode en plomb et cathode en mercure.

Toutefois les procédés Molloy, longtemps essayés en Amérique, ne paraissent pas offrir d'avantages industriels sérieux. D'après Gmehling, les essais faits à Huanchaca n'ont pas été favorables : l'amalgamation est peut-être un peu plus rapide, mais le travail sans électricité est en somme moins coûteux.

---

En résumé, l'électrolyse par voie humide ne peut pas être considérée jusqu'à présent comme un moyen d'extraire les métaux. En dehors de l'extraction de l'or par le procédé Siemens, ce n'est qu'une méthode de séparation ou de dépôts galvanoplastiques. Le plus souvent même, elle ne s'applique qu'à l'affinage de métaux déjà purs. L'affinage du cuivre et celui de l'argent pauvre en or rentrent dans ce cas; le premier constitue de beaucoup la plus grande application industrielle que l'électrolyse ait reçue; le second, quoique moins important, ne manque pas d'intérêt, et son succès paraît aussi définitivement consacré par l'expérience. L'affinage du nickel cuivreux ferait exception à la règle, car il s'agit là de séparer deux métaux alliés en proportion comparable; mais on ne sait pas bien dans quelles conditions il se fait, et, si on l'emploie, c'est peut-être faute d'avoir encore trouvé un procédé plus simple pour traiter les mattes du Canada, qui n'ont paru sur le marché que depuis peu d'années.

Toutes les tentatives d'affinage d'autres métaux paraissent abandonnées. Tous les essais pour le traitement des minerais ont échoué : il est bien à craindre qu'il n'en soit de même pour les essais d'extraction électrolytique du zinc que le problème du Broken-Hill a remis à la mode.

La galvanisation électrique, qui paraît, au contraire, appelée à un réel succès, rentre dans la catégorie des procédés où l'on n'a en vue qu'un simple dépôt, et où le courant ne fait que déplacer le métal, sans produire aucune réaction chimique. Nous l'avons mentionnée à cause de sa nouveauté, bien qu'elle fût en dehors du cadre général de cette étude.

On peut remarquer que tous les procédés adoptés par l'industrie emploient des anodes solubles. Même dans le procédé Siemens pour la précipitation de l'or, où l'anode théoriquement devrait être insoluble, on a été amené à employer des anodes en fer, qui s'attaquent en proportion bien supérieure à celle qui équivaudrait à l'or déposé. On peut donc dire que le courant n'est jamais employé à produire par lui seul une décomposition chimique; il sert en réalité à provoquer des déplacements, où la précipitation d'un métal sur la cathode est toujours compensée chimiquement par la dissolution à l'anode du même métal ou d'un autre, et les opérations marchent d'autant mieux que cette compensation est plus exacte.

Il y a là une différence essentielle avec les applications de l'électrolyse par voie ignée, qui est au contraire uniquement employée pour l'extraction des métaux (aluminium, métaux alcalins) et dont toutes les opérations se font avec des anodes insolubles, l'électricité produisant seule la décomposition des sels fondus.

D'après ce rapprochement, on peut se demander si ce n'est pas plutôt ce dernier genre de méthodes qui est appelé à résoudre plus tard le problème du traitement des minerais rebelles aux procédés purement chimiques, et à étendre le domaine de l'Électrométallurgie.

---

# NOTE.

Nous donnons ici le Tableau d'une série d'essais que M. Secrétan a bien voulu faire faire à notre demande et qui montrent les qualités remarquables du cuivre fabriqué par les procédés Ellmore.

ESSAIS DE TRACTION SUR LE CUIVRE ÉLECTROLYTIQUE DE L'USINE DE DIVES.

| DÉSIGNATION DES ÉPROUVETTES. | SECTIONS INITIALES. | | CHARGE DE RUPTURE | | DISTANCE entre les repères. | ALLONGEMENTS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dimensions en millimètres carrés. | Surfaces en millimètres carrés. | totale. | par millimètre carré. | | entre les repères. | pour 100. |
| Brute d'électrolyse.. | 30 × 5,3 | 159 | 4760 | 29,9 | 200 | 50 | 25 |
| Id. .. | 29,9 × 3,15 | 94,18 | 2735 | 29 | 200 | 48 | 24 |
| Brute d'électrolyse et recuite .......... | 30 × 5,3 | 159 | 3425 | 21,5 | 200 | 92 | 46 |
| Brute d'électrolyse et recuite .......... | 30 × 2,58 | 77,4 | 1670 | 21,5 | 200 | 82 | 41 |
| Étirée écrouie...... | 30 × 4,2 | 126 | 4000 | 31,7 | 200 | 12 | 6 |
| Id. ...... | 30,1 × 2,05 | 61,7 | 2060 | 33,3 | 200 | 9 | 4,5 |
| Id. ...... | 29,9 × 1,65 | 49,3 | 1530 | 31 | 200 | 9 | 4,5 |
| Étirée recuite...... | 30 × 4,2 | 126 | 2745 | 21,7 | 200 | 92 | 46 |
| Id. ...... | 29,8 × 2,05 | 61 | 1280 | 21 | 200 | 86 | 43 |
| Id. ...... | 29,9 × 1,63 | 48,7 | 1080 | 22,2 | 200 | 90 | 45 |

OBSERVATIONS : Malgré le peu d'allongement obtenu sur le cuivre écroui, on peut facilement rabattre à froid des collerettes triple du diamètre.



# TABLE DES MATIÈRES.

## DU MÉMOIRE DE M. LE VERRIER.

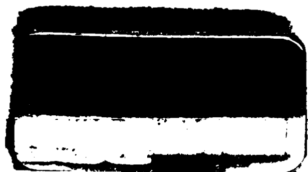


Paris. — Imp. Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Grands-Augustins.










89089717268
b89089717268a